

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**EFEITOS DA MOLHABILIDADE E ADESÃO EM SISTEMAS SÓLIDO-
SUSPENSÃO E FILME-SUSPENSÃO NO DESEMPENHO DO RECOBRIMENTO
EM LEITO DE JORRO**

Autor: Matheus Boeira Braga

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Fevereiro de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B73e Braga, Matheus Boeira
 Efeitos da molhabilidade e adesão em sistemas
 sólido-suspensão e filme-suspensão no desempenho do
 recobrimento em leito de jorro / Matheus Boeira Braga. -
 -Campinas, SP: [s.n.], 2012.

 Orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Adesão - Química de superfície. 2. Revestimentos.
 3. Processo de leito de jorro. 4. Suspensão (Química). 5.
 Polímeros solúveis em água. I. Rocha, Sandra Cristina
 dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Effects of wettability and adhesion of solid-suspension and film-suspension systems on spouted bed coating performance

Palavras-chave em Inglês: Wettability - Surface Chemistry, Coating, Spouted bed process, Suspension (chemistry), Water soluble polymers

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

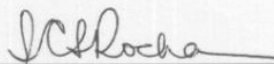
Banca examinadora: Carlos Alberto Severo Felipe, Claudia Regina Fernandes de Souza

Data da defesa: 27-02-2012

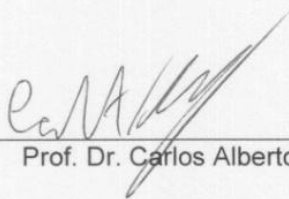
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação

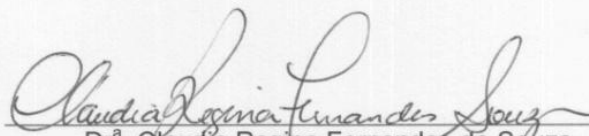
Dissertação de Mestrado defendida por Matheus Boeira Braga e aprovada em 27 de fevereiro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha



Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe



Dr.^a. Cláudia Regina Fernandes de Souza

Este exemplar corresponde a versão definitiva da dissertação de mestrado defendida por Matheus Boeira Braga em 27 de fevereiro de 2012.

A handwritten signature in blue ink, reading "SCS Rocha", written over a horizontal line.

Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Pedro Boeira Braga, por tudo o que me ensinou e pelo amor que sempre me deu.

À minha mãe, Dejanir Boeira Braga, por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

À Professora Sandra Cristina dos Santos Rocha, pela competente orientação e pela confiança.

À minha tia Leda Braga Moraes, por fazer parte da minha vida.

Ao meu amigo Mateus, pela imensa ajuda.

Aos meus colegas de laboratório, pela força.

A todos que de alguma forma me ajudaram ou apenas gostam de mim.

Eu agradeço.

RESUMO

O recobrimento de partículas é uma operação presente em vários setores industriais e tem como objetivo modificar as propriedades de superfície influenciando diretamente na qualidade, estabilidade e proteção do produto final. O principal enfoque deste trabalho foi aprimorar o estudo de recobrimento em termos de tensão superficial do sólido e características de molhabilidade e adesão antes e após a formação da primeira camada de recobrimento sobre a partícula. Ensaios de recobrimento em leito de jorro foram conduzidos, empregando-se: cinco suspensões poliméricas aquosas que se diferenciaram quanto às propriedades físicas (concentração de sólidos, tensão superficial e reologia) e, como inertes, partículas arredondadas de vidro e ABS[®] (copolímero acrilonitrila butadieno estireno) com diferentes energias superficiais, gerando sistemas com distintas características de molhabilidade e adesão. Para caracterização do sistema filme-suspensão, duas metodologias (A e B) foram testadas recobrimo lâminas de vidro e de ABS[®] com uma fina camada de suspensão polimérica, e para os conjuntos sólido/película que produziram uma superfície lisa e homogênea, estes foram avaliados quanto ao ângulo de contato, assim como para o sistema sólido-suspensão. A eficiência do processo e a cinética de crescimento das partículas, para ambos os sólidos e as cinco formulações, foram determinadas em cada ensaio de recobrimento e, buscou-se relacionar os resultados às características de superfície. A alta energia superficial do vidro exerceu grande influência sobre os sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão, resultando em baixos valores de ângulo de contato. Devido à menor energia superficial do ABS[®], a receptividade do sólido pelas suspensões foi menor, resultando em maiores valores de ângulo de contato e menores valores de trabalho de adesão. As forças de adesão diminuíram com o aumento da espessura do filme, porém, todos os valores de ângulo de contato se mantiveram abaixo de 70°, indicando boa molhabilidade e condições para o recobrimento. Os valores de eficiência se mantiveram acima de 60 %, e todos os valores de desvio médio para as duplicatas, abaixo de 10 %, indicando boa eficiência e reprodutibilidade do processo. A cinética de crescimento das partículas não apresentou diferença de comportamento após a formação da primeira camada

de recobrimento, como poderia ser previsto pela alteração na molhabilidade após a formação do filme sobre a partícula.

Palavras-chave: recobrimento de partículas, leite de jorro, ângulo de contato, energia superficial, adesão, molhabilidade.

ABSTRACT

Particle coating is an operation used in several industrial sectors and aims to modify the particle surface properties directly influencing the quality, stability and protection of the final product. The main focus of this work was to improve particle coating analyses in terms of the solid surface tension, wettability and adhesion characteristics before and after the formation of the first layer of coating on the particle. Testing of coating in spouted bed were conducted using five aqueous polymeric suspensions that differed in terms of physical properties (solids concentration, surface tension and rheology), and as nucleus, rounded particles of glass and ABS[®] with different energies surface, generating systems with different characteristics of wettability and adhesion. To characterize the film-suspension system, two methods (A and B) were tested covering blades of glass and ABS[®] with a thin layer of the polymer suspension. Contact angles were evaluated for the solid-suspension systems and for the solid/film sets where a smooth and homogeneous surface was produced. The process efficiency and growth kinetics of particles, for both solids and five formulations were determined in each coating test, and the results were related to surface characteristics. The high surface energy of the glass had a great influence on the solid-suspension and film-suspension systems, resulting in low values of contact angle. Due to the lower surface energy of ABS[®], the receptivity of the suspension by the solid was lower, resulting in higher values of contact angle and lower values of work of adhesion. The adhesive forces decreased with increasing film thickness; however, all values of contact angle remained below 70 °, indicating good wettability and conditions for efficient coating. Coating efficiencies remained above 60%, and all values of mean deviation for duplicates, below 10%, indicating good efficiencies and reproducibility of the process. The growth kinetics of the particles showed no difference in behavior after the formation of the first covering layer, as could be predicted by the change in wettability after the film formation on the particle.

Keywords: particles coating, spouted bed, contact angle, surface energy, adhesion, wettability.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
NOMENCLATURA	xv
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 – Recobrimento de partículas	04
2.1.1 – Recobrimento com suspensão aquosa à base de açúcar	05
2.1.2 – Recobrimento por película	06
2.1.3 – Recobrimento à base de materiais fundidos	07
2.2 – Leito de jorro	07
2.2.1 – Mecanismo fluidodinâmico	09
2.2.2 – Queda de pressão máxima no leito de jorro	11
2.2.3 – Queda de pressão no leito estável	11
2.2.4 – Velocidade de jorro mínimo	12
2.2.5 – Correlações para estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos	12
2.3 – Recobrimento de partículas em leito de jorro	14
2.3.1 – Classificação das partículas	19
2.4 – Mecanismos de adesão e o processo de recobrimento	21
2.4.1 – Ângulo de contato	22
2.4.2 – Tensão superficial do sólido	25
2.5 – Suspensões de recobrimento	30

3 – MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 – Partículas	32
3.1.1 – Granulometria	32
3.1.2 – Densidade real, aparente e <i>bulk</i>	33
3.1.3 – Porosidade de leito fixo e das partículas	34
3.1.4 – Esfericidade	34
3.2 – Suspensões de recobrimento	35
3.2.1 – Densidade	37
3.2.2 – Tensão superficial	38
3.2.3 – Reologia	38
3.2.4 – Concentração de sólidos	39
3.3 – Caracterização do sistema sólido-suspensão	40
3.3.1 – Ângulo de contato	40
3.3.2 – Energia superficial do sólido	40
3.3.3 – Caracterização do sistema filme-suspensão	40
3.4 – Sistema experimental	42
3.4.1 – Vazão mássica do ar	44
3.5 – Métodos experimentais	45
3.5.1 – Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização	45
3.5.2 – Ensaios de recobrimento	46
3.5.3 – Determinação do crescimento das partículas	47
3.5.4 – Determinação da eficiência de recobrimento e cinética de crescimento das partículas	47
3.5.5 – Avaliação da qualidade do recobrimento	49
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 – Caracterização das partículas de vidro e ABS®	50
4.2 – Caracterização das suspensões de recobrimento	51

4.3 – Estudo fluidodinâmico	56
4.3.1 – Estudo fluidodinâmico para as esferas de vidro	56
4.3.2 – Estudo fluidodinâmico para as partículas de ABS [®]	64
4.4 – Caracterização dos sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão	66
4.4.1 – Resultados obtidos para o vidro	66
4.4.2 – Resultados obtidos para o ABS [®]	71
4.5 – Desempenho do processo: eficiência de recobrimento, crescimento das partículas e cinética de crescimento das partículas	73
4.5.1 – Resultados para o vidro	73
4.5.1.1– Eficiência do processo	73
4.5.1.2– Cinética de crescimento das partículas durante o processo	75
4.5.2 – Resultados para o ABS [®]	86
4.5.2.1– Eficiência do processo	86
4.5.2.2– Cinética de crescimento das partículas durante o processo	87
4.6 – Qualidade do recobrimento	92
4.6.1– Partículas de vidro	92
4.6.2– Partículas de ABS [®]	95
 5 – CONCLUSÕES	 97
 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 99
 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Esquema de leito de jorro. FONTE: MATHUR e EPSTEIN, 1974.	08
Figura 2.2:	Curva típica de queda de pressão versus velocidade superficial do gás. FONTE: MATHUR e EPSTEIN, 1974.	09
Figura 2.3:	Diagrama de Geldart. FONTE: GELDART, 1986.	20
Figura 2.4:	Formação de camadas durante o recobrimento de partículas. FONTE: KADAM, 1991.	21
Figura 2.5:	Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás.	23
Figura 2.6:	Gráfico gerado a partir da equação de Young que correlaciona a tensão superficial do líquido com o ângulo de contato para obtenção da energia superficial do sólido. FONTE: KWOK e NEUMANN, 1999.	27
Figura 3.1:	Estrutura química do Eudragit® L30 D-55. FONTE: EVONIK, 2010.	36
Figura 3.2:	Estrutura química do Eudragit® FS 30D. FONTE: EVONIK, 2010.	37
Figura 3.3:	Equipamento experimental.	43
Figura 4.1:	Curva pseudo-reológica da suspensão 1 (laranja), T= 21°C	54
Figura 4.2:	Curva pseudo-reológica da suspensão 2 (verde), T= 25°C	54
Figura 4.3:	Curva pseudo-reológica da suspensão 3 (rosa), T= 23°C (teste1) e T= 20°C (teste 2).	55
Figura 4.4:	Curva pseudo-reológica da suspensão 4 (roxa), T= 22°C	55
Figura 4.5:	Curva pseudo-reológica da suspensão 5 (amarelo), T= 22°C	56
Figura 4.6:	Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 3,0 Kg.	57
Figura 4.7:	Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga	57

de 2,5 Kg.

Figura 4.8:	Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 2,0 Kg.	58
Figura 4.9:	Curvas fluidodinâmicas do leito de partículas de vidro, com carga de 1,5 Kg.	58
Figura 4.10:	Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 1,0 Kg.	59
Figura 4.11:	Curva fluidodinâmica para vazões decrescentes, com e sem ar de atomização.	62
Figura 4.12:	Curva fluidodinâmica do leito de partículas de ABS [®] , com carga de 0,35 Kg.	65
Figura 4.13:	Curva fluidodinâmica para vazões decrescentes, com e sem ar de atomização.	65
Figura 4.14:	Placas de vidro recobertas com as suspensões 4 (a) e 1 (b), pelo método A.	67
Figura 4.15:	Placas de vidro recobertas com as suspensões 2 (a) e 4 (b), pelo método B.	67
Figura 4.16:	Comparação do ângulo de contato para os sistemas: (a) vidro-suspensão; (b) filme A-suspensão; (c) filme B-suspensão.	69
Figura 4.17:	Crescimento da partícula versus concentração de sólido das suspensões de recobrimento 1, 2, 3, 4 e 5.	76
Figura 4.18:	Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 1.	78
Figura 4.19:	Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 1).	79
Figura 4.20:	Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 2.	80
Figura 4.21:	Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 2).	80
Figura 4.22:	Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 3.	81
Figura 4.23:	Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 3).	82

Figura 4.24:	Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 4.	83
Figura 4.25:	Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 4).	83
Figura 4.26:	Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 5.	84
Figura 4.27:	Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 5).	85
Figura 4.28:	Cinética de crescimento das partículas de vidro para as suspensões 1 ($C_s = 0,0981 \text{ Kg/Kg}$), 2 ($C_s = 0,0547 \text{ Kg/Kg}$), 3 ($C_s = 0,1421 \text{ Kg/Kg}$), 4 ($C_s = 0,1064 \text{ Kg/Kg}$) e 5 ($C_s = 0,1551 \text{ Kg/Kg}$).	85
Figura 4.29:	Cinética de crescimento das partículas de ABS [®] e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 2.	90
Figura 4.30:	Cinética de crescimento das partículas de ABS [®] (suspensão 2).	90
Figura 4.31:	Cinética de crescimento das partículas de ABS [®] e valor médio (erro= 0,25%), para a suspensão 4.	91
Figura 4.32:	Cinética de crescimento das partículas de ABS [®] (suspensão 4).	92
Figura 4.33:	Partículas de vidro recobertas com a suspensão 1; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 120 min.	93
Figura 4.34:	Partículas de vidro recobertas com a suspensão 2; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 120 min.	93
Figura 4.35:	Partículas de vidro recobertas com a suspensão 3; (a) 10 min; (b) 50 min; (c) 120 min.	94
Figura 4.36:	Partículas de vidro recobertas com a suspensão 4; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 40 min.	94
Figura 4.37:	Partículas de vidro recobertas com a suspensão 5; (a) 10 min; (b) 50 min; (c) 120 min.	94
Figura 4.38:	Partículas de ABS [®] recobertas com a suspensão 2; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 70 min.	95
Figura 4.39:	Partículas de ABS [®] recobertas com a suspensão 4; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Formulação das suspensões de recobrimento.	36
Tabela 4.1:	Características físicas das partículas.	51
Tabela 4.2:	Características físicas das suspensões aquosas poliméricas.	52
Tabela 4.3:	Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente e por correlações.	61
Tabela 4.4:	U_{jm} para diferentes pressões de atomização, carga de 1,5 Kg.	63
Tabela 4.5:	Condições operacionais dos processos de recobrimento para o vidro.	63
Tabela 4.6:	Condições operacionais dos processos de recobrimento para o ABS [®] .	66
Tabela 4.7:	Valores de ângulo de contato (°) para os sistemas sólido-suspensão, filme A-suspensão e filme B-suspensão..	68
Tabela 4.8:	Trabalho de adesão para os sistemas sólido-suspensão, filme A-suspensão e filme B-suspensão.	70
Tabela 4.9:	Ângulo de contato e trabalho de adesão para os sólidos, vidro e ABS [®] .	72
Tabela 4.10:	Desempenho do processo de recobrimento para as partículas de vidro.	73
Tabela 4.11:	Crescimento global das partículas de vidro.	75
Tabela 4.12:	Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 1.	78
Tabela 4.13:	Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 2.	79
Tabela 4.14:	Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 3.	81
Tabela 4.15:	Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 4.	82

Tabela 4.16:	Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 5.	84
Tabela 4.17:	Desempenho do processo de recobrimento para as partículas de ABS [®] .	87
Tabela 4.18:	Crescimento global das partículas de ABS [®] .	88
Tabela 4.19:	Crescimento das partículas de ABS [®] com o tempo de recobrimento para a suspensão 2.	89
Tabela 4.20:	Crescimento das partículas de ABS [®] com o tempo de recobrimento para a suspensão 4.	91

NOMENCLATURA

a_1	área do tubo	(cm ²)
a_2	área de da placa	(cm ²)
b	pressão barométrica local	(mmHg)
C_s	concentração de sólidos	(g _{sólidos} /g _{suspensão})
D_c	diâmetro da coluna	(cm)
d_c	diâmetro do tubo capilar	(cm)
d_{cc}	diâmetro inscrito	(cm)
D_i	diâmetro do orifício	(cm)
d_{ic}	diâmetro circunscrito	(cm)
$\overline{D_n}$	média dos diâmetros das aberturas das peneiras	(mm)
d_p	diâmetro médio da partícula	(mm)
g	aceleração da gravidade	(m/s ²)
H_0	altura do leito fixo	(cm)
i	inicial	-
K_l	taxa de crescimento das partículas	(adimensional)
f	final	-
M	massa	(g)
m	índice de consistência	(adimensional)
M_0	massa inicial das partículas	(g)
M_f	massa final das partículas recobertas	(g)
M_p	massa das partículas	(g)
M_{rec}	massa das partículas recobertas	(g)
n	índice de comportamento	(adimensional)
$P_{est,1}$	pressão estática a montante da placa de orifício	(cm H ₂ O)
Q	vazão volumétrica do ar de jorro	(mL/min)
Q_{jm}	vazão volumétrica de jorro mínimo	(mL/min)
Q_{susp}	vazão volumétrica da suspensão	(mL/min)
T_g	temperatura do ar de entrada	(°C)

U_{jm}	velocidade de jorro mínimo	(m/s)
U_M	velocidade superficial	(m/s)
U_{mf}	velocidade de mínima fluidização	(m/s)
Z	comprimento do tubo capilar	(cm)
W_{ad}	trabalho de adesão	(N/m)
W_{ar}	vazão mássica do ar de jorro	(Kg/s)
W_s	vazão mássica da suspensão	(Kg/s)

Gregas

ΔP_1	queda de pressão na placa de orifício	(cm H ₂ O)
ΔP_M	queda de pressão máxima	(Pa)
ΔP_S	queda de pressão do jorro estável	(Pa)
α	coeficiente de descarga para a placa de orifício	(adimensional)
δ	crescimento das partículas	(%)
ε	porosidade	(%)
ε_{lf}	porosidade das partículas em leito fixo	(%)
ε_r	permissividade relativa	(%)
γ	pseudo taxa de deformação	(s ⁻¹)
ϕ	esfericidade	(adimensional)
τ	tensão de cisalhamento	(N/m ²)
u	velocidade do fluido no capilar	(m/s)
η	eficiência do processo	(%)
μ_{ap}	viscosidade aparente	(Kg/ms)
γ_{sv}	tensão superficial sólido-vapor	(N/m)
γ_{sl}	tensão superficial sólido-líquido	(N/m)
γ_{lv}	tensão superficial líquido-vapor	(N/m)
θ	ângulo de contato	(°)
ρ_{ap}	densidade aparente	(Kg/m ³)
ρ_{bulk}	densidade <i>bulk</i>	(Kg/m ³)

ρ_f	densidade do fluido	(Kg/m ³)
ρ_p	densidade da partícula	(Kg/m ³)
ρ_{real}	densidade real	(Kg/m ³)
ρ_s	densidade do sólido	(Kg/m ³)
ρ_{susp}	densidade da suspensão	(Kg/m ³)

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O recobrimento de partículas sólidas é uma operação que visa modificar as propriedades de superfície, sendo amplamente utilizada no processamento de uma grande variedade de produtos (LIU e LITSTER, 1993; OLIVEIRA *et alli*, 1997; ROCHA, 1992). Esta técnica faz parte de processos em vários setores industriais, como: químico, farmacêutico, de alimentos e agrícola, e está relacionada com a qualidade, estabilidade e proteção do produto final.

Na indústria farmacêutica, o recobrimento de comprimidos ou de microgrânulos é uma das operações mais importantes e possui como finalidades dosar e liberar controladamente os princípios ativos, proteger o fármaco do ambiente ácido do estômago, incorporar outra substância química na fórmula para evitar incompatibilidades químicas ou garantir absorção sequencial, atenuar sabores e odores desagradáveis, diminuir efeitos colaterais, garantir liberação retardada, prolongada ou sustentada, promover proteção contra luz, oxigênio, calor e umidade e melhorar a estética do produto (HEMATI *et alli*, 2003; ROCHA, 1992).

Na indústria de alimentos, o recobrimento tem como finalidades aumentar a vida de prateleira e evitar perdas nutricionais dos produtos, pois age como barreira contra agentes físicos (luz, oxigênio, perda ou ganho de umidade e calor). É empregado ainda com o objetivo de mascarar sabores desagradáveis, liberar de forma controlada determinados componentes, inibir reações, incorporar ingredientes e aditivos (corantes, condimentos, minerais, acidulantes, vitaminas, conservantes).

Na indústria agrícola, o recobrimento de sementes com fertilizantes, herbicidas, nutrientes, fungicidas e bactérias fixadoras de nitrogênio possibilita uma liberação controlada destes compostos, diminuindo as perdas por lixiviação e reduzindo as taxas de aplicação direta no solo. Na área agrônômica, o processo de recobrimento de sementes agrícolas e florestais, é uma técnica utilizada para preservar a viabilidade das mesmas, influenciando na germinação, protegendo contra o ataque de insetos durante o período de

armazenamento e regulando o teor de umidade (ALMEIDA e ROCHA, 2008; LIU e LITSTER, 1993; POZITANO e ROCHA, 2010).

A escolha do equipamento utilizado no processo de recobrimento está diretamente associada às propriedades físicas e químicas das partículas e às condições de processo, tais como: geometria do equipamento, escala de produção, demanda de energia e custos operacionais. Dentre os diversos equipamentos utilizados para o recobrimento de partículas e/ou secagem de pastas e líquidos com inertes, pode-se citar os tambores rotatórios, os leitos fluidizados e os leitos de jorro. Neste trabalho, o leito de jorro foi utilizado e sua aplicação é justificada pelas vantagens tecnológicas inerentes dessa técnica: intensa mistura no leito, recobrimento uniforme, movimento cíclico e contínuo das partículas, íntimo contato gás-sólido, alta taxa de transferência de calor e massa permitindo que as partículas sejam recobertas e secas simultaneamente, bem como pelo tamanho e densidade das partículas utilizadas.

Vários pesquisadores analisaram o processo de recobrimento em leito de jorro, com respeito à fluidodinâmica do leito e aos parâmetros operacionais, relacionando-os aos parâmetros de eficiência e qualidade de processo e de produto. Dentre os trabalhos nesse tema, pode-se citar: Oliveira (2002), analisando a influência das condições de operação e geometria do leito no processo de recobrimento de comprimidos em leito de jorro; Vieira *et alli* (2004), que analisaram a influência das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro cônico cilíndrico; Paulo Filho (2005), que estudou a modelagem e simulação de processo descontínuo de recobrimento de partículas em leito de jorro; Rocha *et alli* (2009), relacionando o desempenho do recobrimento de partículas e da secagem de líquidos/pastas em leito de jorro com as propriedades de superfície em um sistema sólido-líquido-gás; Pozitano e Rocha (2010), que analisaram a influência do recobrimento de sementes florestais de *Senna macranthera* em leito de jorro; Rosa (2010), cujo estudo focou o recobrimento de uréia em leito de jorro com o objetivo de minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização, entre outros.

A partir dos trabalhos de Vieira *et alli* (2004) e Rocha *et alli* (2009) surgiu a necessidade de aprimorar o estudo de recobrimento em termos de energia superficial do sólido e características de molhabilidade e adesão do sistema, principalmente após a

formação da primeira camada de recobrimento sobre a partícula. A complementação a esses resultados é o principal objetivo deste trabalho: avaliar o processo de recobrimento em leito de jorro através da análise da eficiência do processo, crescimento das partículas e qualidade do recobrimento em função dos parâmetros molhabilidade e adesão, antes e após a formação do filme sobre a partícula.

Devido à alta energia superficial, o vidro, na forma de partículas com formato esférico, com faixa de tamanho pré-definida, foi um dos materiais empregados como núcleo no desenvolvimento desta pesquisa. Com o intuito de ampliar a investigação da influência da tensão superficial do sólido, partículas de ABS[®] foram também usadas como núcleo, recobertas e caracterizadas quanto aos parâmetros de molhabilidade e adesão.

Realizaram-se ensaios de recobrimento com cinco suspensões poliméricas aquosas, cujas formulações foram obtidas da literatura, e que se diferenciam quanto às propriedades físicas (concentração de sólidos, tensão superficial e reologia) e empregabilidade (recobrimento de fármacos, fertilizantes e sementes florestais). Salientando que as diferenças nas propriedades das suspensões geraram diferentes características de molhabilidade e adesão com o núcleo.

Frente ao apresentado, as principais etapas realizadas neste projeto de pesquisa foram:

- Caracterização física dos núcleos (vidro e ABS[®]) e das suspensões;
- Análise fluidodinâmica, com e sem ar de atomização, e para o vidro, comparação com os resultados obtidos por Paulo Filho (2005) para partículas polidispersas;
- Realização de ensaios de recobrimento;
- Caracterização física das partículas recobertas;
- Avaliação dos parâmetros de desempenho de processo e da cinética de crescimento das partículas;
- Avaliação da correlação das propriedades físicas das partículas, dos sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão com o desempenho do processo e com a cinética de crescimento das partículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recobrimento de partículas

O recobrimento de partículas é uma operação unitária utilizada no processamento de uma grande variedade de produtos e, portanto, uma técnica de grande importância comercial. Como exemplos de aplicação pode-se citar o recobrimento de comprimidos na indústria farmacêutica e o recobrimento de produtos na indústria de alimentos. Aplicações desta técnica na agricultura incluem o recobrimento de sementes, fertilizantes e pesticidas (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

O propósito do recobrimento é a modificação de características de superfície através da aplicação de um material sobre a partícula, geralmente um selante como material protetor (TARANTO, 1996). Segundo Freire e Oliveira (1992), as finalidades do recobrimento de partículas incluem:

- Proteger o produto da ação de agentes ambientais, em particular contra a umidade, luminosidade e calor excessivo;
- Facilitar a manipulação de produtos, em especial na indústria farmacêutica, onde o recobrimento reduz a um mínimo a possibilidade de contaminação do produto;
- Melhorar a aparência estética das partículas, com o propósito de padronizar um determinado lote, quando as mesmas apresentam geometria irregular, diferença perceptível de tamanho, superfície disforme, etc;
- Mascaram sabores e odores desagradáveis;
- Aumentar a resistência mecânica do produto;
- Reduzir a taxa de dissolução de substâncias químicas.

A seguir é apresentada a definição dos principais termos utilizados na descrição dos aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas:

Agente ligante – materiais que são adicionados aos produtos de recobrimento de

forma a se aumentar a adesão entre as partículas e a substância recobridora;

Agente de recobrimento - produtos utilizados para recobrir, proporcionando a formação de um filme uniforme sobre a partícula, como por exemplo: hidroximetilcelulose, Eudragit[®], carboximetilcelulose, Acquacoat[®];

Opacificante - compostos que são adicionados aos materiais de recobrimento de forma a aumentar a opacidade do recobrimento, melhorando a coloração da superfície recoberta;

Núcleo ou substrato – material no qual se aplica o recobrimento.

2.1.1 Recobrimento com suspensão aquosa à base de açúcar

Este processo baseia-se na utilização de duas matérias-primas principais, a sacarose e a água. Ainda que este processo apresente inúmeros problemas, os produtos recobertos com açúcar figuram entre os mais apresentáveis (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

Segundo Freire e Oliveira (1992) neste tipo de recobrimento, o processo pode ser dividido nas seguintes etapas: selamento, sub-recobrimento, alisamento, coloração e polimento.

O selamento é importante em aplicações especiais, como por exemplo, o recobrimento de materiais sensíveis à água. Outra finalidade do selamento é evitar a presença de água no núcleo do produto final.

O sub-recobrimento é uma operação crítica durante o processo; é nesta etapa que ocorre o maior aumento de massa do produto.

O alisamento pode ser feito aplicando-se uma solução de melaço simples (60 a 70% de sólidos de açúcar). Muitas vezes, os melaços alisadores podem conter uma baixa porcentagem de dióxido de titânio como opacificante. Isto é útil quando se aplica a etapa de coloração, para que a camada que se encontra abaixo da camada colorida reflita mais a luz,

obtendo-se assim um colorido mais vivo e límpido.

A coloração e o acabamento são realizados gradativamente para prevenir que o produto final apresente uma aparência embaçada ou manchada. Esta operação inicia-se aplicando suspensões corantes com baixa intensidade de cor, a qual é gradativamente aumentada até que a tonalidade desejada seja obtida.

Para dar brilho ao produto final, as partículas secas são submetidas ao processo de polimento. Nesta etapa são aplicadas misturas de ceras (de abelha, de carnaúba, de parafina, etc).

O recobrimento com suspensão a base de açúcar pode apresentar diversos problemas, como por exemplo, a quebra de partículas frágeis, a distribuição desproporcional do recobrimento no produto final e a não homogeneidade da cor.

2.1.2 Recobrimento por película

Esta operação consiste na deposição de uma camada fina e uniforme na superfície das partículas. Na operação de recobrimento por película o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material. Os principais componentes de uma composição para o recobrimento por película são: polímeros, plastificantes, pigmentos corantes e solventes (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

As vantagens atribuídas ao recobrimento por película são:

- Pequena variação de peso, tamanho e forma do produto;
- Curto tempo de processo;
- Maior eficiência e rendimento do processo;
- Flexibilidade das formulações;
- Maior resistência da cobertura.

As desvantagens atribuídas ao recobrimento por película são principalmente

relacionados aos solventes orgânicos:

- Perigo de combustão;
- Perigo de intoxicação do operador;
- Perigo de contaminação ambiental;
- Custo (tanto de precaução quanto do próprio custo dos solventes utilizados).

2.1.3 Recobrimento à base de materiais fundidos

Neste processo, o material de recobrimento é aplicado em seu estado fundido e solidifica-se na superfície do substrato, formando a cobertura desejada. Por isso não existe a necessidade do uso de solventes, o tempo de processo é menor e o custo também será menor quando comparado ao revestimento por dispersões poliméricas. Neste processo, o núcleo em movimento recebe a aspersão do material de recobrimento fundido e o ar resfriado provoca a solidificação do material sobre a superfície da partícula. Esta técnica permite recobrir desde partículas grandes até partículas finas (JONES e PERCEL, 1994). Como exemplo, pode-se citar o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

2.2 Leito de jorro

O termo leito de jorro foi apresentado pela primeira vez em 1954 por Gishler e Mathur. Estes pesquisadores desenvolveram esta técnica, inicialmente, como um método para a secagem de trigo, sendo posteriormente ampliada a outros processos, tais como: craqueamento de óleos crus, blendagem de sólidos, lavagem de gás, secagem de diversos sólidos sensíveis ou não ao calor, secagem de líquidos e pastas, combustão e gaseificação de carvão e resíduos, granulação e recobrimento (MARKOWSKI e KAMINSKI, 1983). Após algumas investigações, concluiu-se que o mecanismo dinâmico do jorro atingiu o mesmo propósito da fluidização, mas no tratamento de partículas com maior diâmetro.

O leito de jorro é formado por uma coluna cilíndrica onde são adicionadas as partículas, geralmente com tamanho igual ou superior a 1 mm de diâmetro Figura (2.1).

Na base do leito está localizado um pequeno orifício pelo qual o fluido é injetado. Quando a vazão do fluido é suficientemente alta ocorre a formação de um fluxo ascendente de partículas por um canal central. Estas partículas, após atingirem a superfície do leito formam uma fonte e posteriormente deslocam-se para a periferia do mesmo incorporando-se à região anular, que compreende o espaço entre o núcleo do canal e as paredes do leito. Ao caírem dentro da região anular, as partículas movem-se lentamente em sentido contrário ao fluxo do canal até que, chegando à base do leito ocorre o reencontro destas com o fluxo do fluido, desenvolvendo-se um movimento sistemático, contínuo e cíclico das partículas (MATHUR e EPSTEIN, 1974; EPSTEIN e GRACE, 2011).

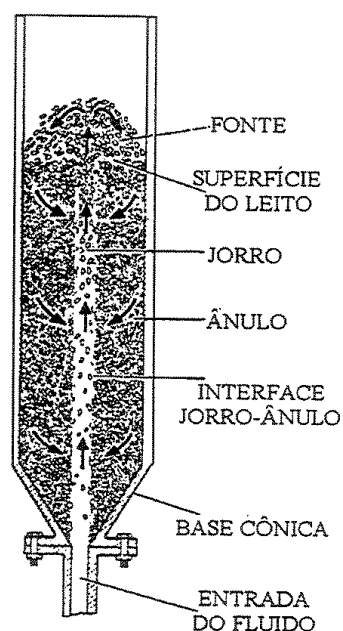


Figura 2.1: Esquema de leito de jorro.

FONTE: MATHUR e EPSTEIN (1974).

2.2.1- Mecanismo fluidodinâmico

O mecanismo de transição de um leito fixo para um leito de jorro pode ser representado através do gráfico da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial (MATHUR e EPSTEIN, 1974; EPSTEIN e GRACE, 2011). Na Figura (2.2) é apresentada uma típica curva de queda de pressão.

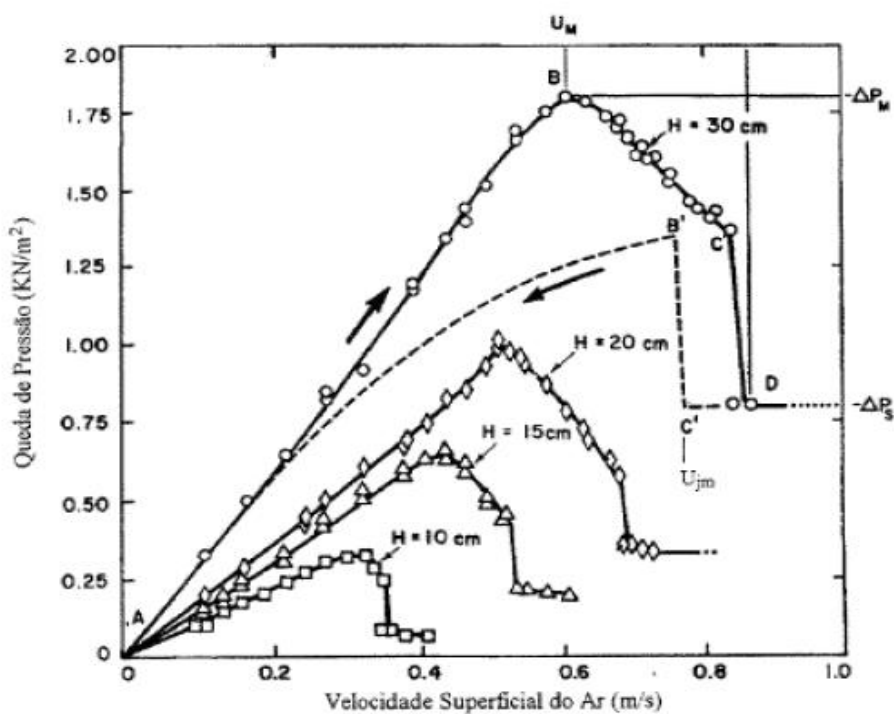


Figura 2.2: Curva típica de queda de pressão versus velocidade superficial do gás.

FONTE: MATHUR e EPSTEIN (1974).

A curva tracejada do gráfico representa o caminho inverso, uma gradual diminuição do fluxo de fluido, durante o qual se identifica o colapso do leito de jorro.

A seguir é apresentada a sequência de eventos relativo ao aumento da velocidade do fluido no leito (MATHUR e EPSTEIN, 1974):

- Em baixas vazões, o gás apenas passa pelas partículas sem movê-las. A queda de pressão aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade do fluido (pontos A-B).

- Em uma determinada vazão de fluido, a velocidade do jato torna-se suficientemente alta a ponto de elevar as partículas vizinhas à entrada do gás, gerando uma cavidade acima do distribuidor de ar. As partículas que circundam a cavidade são comprimidas contra as partículas adjacentes, o que resulta em um empacotamento promovendo maior resistência à passagem do fluxo. Portanto, a queda de pressão continua a aumentar.

- Com o aumento da velocidade do fluido, a cavidade se alonga formando um jorro interno. O arco de sólidos empacotados presente acima do jorro interno promove uma queda de pressão no leito, que aumenta até atingir um valor máximo (ΔP_M) referente ao ponto (B). A velocidade superficial correspondente é chamada U_M .

- Conforme a velocidade do fluido aumenta, a altura do jorro interno torna-se maior do que a das partículas acima do mesmo, o que acarreta no decréscimo da queda de pressão ao longo dos pontos (B-C).

- Uma grande concentração de sólidos é deslocada do centro do leito devido à expansão do sistema. Esta expansão do leito é geralmente acompanhada por alternada expansão e contração do jorro interno; o resultado da instabilidade é a flutuação na queda de pressão.

- Com um pequeno aumento do fluxo além do ponto (C), o qual é chamado de nascente da fonte, o jorro interno estoura através da superfície do leito. Quando isto acontece a concentração de sólidos acima do jorro decresce brutalmente, causando uma considerável redução na variação da pressão até o ponto (D), no qual o leito torna-se móvel e um jorro estável é obtido. O ponto (D) representa o início do jorro.

- Com um aumento da velocidade do fluido após o ponto (D), ocorre um aumento no tamanho da fonte sem significativo efeito sobre a queda de pressão total. A queda de pressão – ΔP_S após o ponto (D) continua praticamente constante.

A velocidade do jorro incipiente (C) e o início do jorro (D) dependem das características do leito e não são facilmente reprodutíveis. Uma velocidade mais reprodutível é a velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), que é obtida diminuindo gradativamente

a vazão do fluido; mantendo o leito nas condições de jorro, isto é, até atingir o ponto (C'), que representa a mínima condição de jorro.

Após atingir este ponto, uma pequena diminuição da velocidade do gás ocasionará o colapso do jorro com rápida elevação da queda de pressão até se atingir o ponto (B'). Uma subsequente diminuição na vazão promoverá uma diminuição gradual da queda de pressão ao longo da trajetória (B'-A).

2.2.2 Queda de pressão máxima no leito de jorro

Os valores de queda de pressão de interesse durante o projeto e a operação de um leito de jorro são os correspondentes aos pontos (B) e (D). A queda de pressão máxima (ΔP_M), que ocorre no ponto (B), está geralmente associada à entrada de um jato de gás em altas velocidades através do leito. Esta máxima queda de pressão está relacionada à energia requerida para que o jato de gás rompa a estrutura dos sólidos do leito e forme um jorro interno (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

2.2.3 Queda de pressão do leito de jorro estável

Quando o jorro estabiliza-se, a queda de pressão (ΔP_S) surge de duas resistências paralelas: a do jorro propriamente dito em que o transporte está ocorrendo em fase diluída; e do ânulo, que é caracterizado pelo movimento descendente das partículas em contracorrente com o gás ascendente (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

2.2.4 Velocidade de jorro mínimo

Para que um leito apresente um regime de jorro é necessária uma mínima velocidade de fluido, denominada velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), que depende das propriedades dos sólidos e do fluido e da geometria do leito. Em uma coluna cilíndrica preenchida com determinadas partículas, a U_{jm} aumenta com o aumento da profundidade do leito e com o decréscimo do diâmetro da coluna (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

2.2.5 Correlações para estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos

A literatura fornece inúmeras correlações, empíricas e semi-empíricas, a partir das quais é possível estimar os parâmetros fluidodinâmicos em leito de jorro. A seguir são apresentadas algumas destas equações, utilizadas para estimar os valores de velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), queda de pressão máxima no leito de jorro (ΔP_M) e queda de pressão do leito de jorro estável (ΔP_S).

- Correlação de Mathur e Gishler (1955).

$$U_{jm} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2gH_0(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Condições: $H_0/D_c = 1,3 - 6,7$; $D_c/D_i = 3,3 - 24$; $\rho_s = 1050 - 3950 \text{ Kg/m}^3$.

- Correlação de Ogino *et alli* (1993).

$$U_{jm} = 0,015 \left[\frac{\varepsilon^4}{2(1-\varepsilon)} \right]^{0,5} \left[\frac{(1-\varepsilon)\rho_f(\rho_s - \rho_f)gD_c^3}{\mu^2} \right]^{0,25} \\ (d_p^-/D_c)(D_i/D_c)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{2gH_0(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{0,5} \quad (2.2)$$

Condições: $H_0 = 20 - 50$ cm; $D_c = 10 - 20$ cm; $D_i = 0,5 - 3$ cm; $d_p = 0.92 - 4.95$ mm.

- Correlações de Pallai e Németh (1969).

$$\Delta P_M = H_0(\rho_s - \rho_f)(1-\varepsilon)g \quad (2.3)$$

Condições: $D_c = 10 - 30$ cm; $H_0/D_c > 1$.

$$\frac{\Delta P_s}{\Delta P_M} = -0,01 \left(\frac{D_i}{D_c} \right) + 0,8 \quad (2.4)$$

Condições: $D_c = 15,2 - 61$ cm.

- Correlações de San Jose *et alli* (1995)

$$\Delta P_M = (\Delta P_M)_{\text{cone}} + (\Delta P_M)_{\text{cilindro}} \quad (2.5)$$

$$(\Delta P_M)_{\text{cone}} = (\Delta P_S)_{\text{cone}} (1 + 0,116 (H_c/D_i)^{0,5} (\tan(\theta/2))^{-0,8} Ar^{0,0125}) \quad (2.6)$$

$$(\Delta P_M)_{\text{cilindro}} = (\Delta P_S)_{\text{cilindro}} (1 + 0,35 \frac{(H_0 - H_c)^{0,1}}{D_c} (D_i/D_c)^{1,1} Ar^{0,1}) \quad (2.7)$$

Condições: $D_c = 15$ cm; $H_c = 1,2 - 16,8$ cm; $D_i = 2 - 6$ cm; H_0 menor que 35 cm; $d_p = 1 - 8$ mm; $\phi = 1$; $\theta = 15 - 75^\circ$ e $\rho_s = 2420$ Kg/m³.

2.3 Recobrimento de partículas em leito de jorro

No recobrimento em leito de jorro, uma corrente de fluido pré-aquecido passa ascendentemente pelo leito de partículas com uma velocidade superior à velocidade de jorro mínimo. Devido à passagem do fluido as partículas são vigorosamente movimentadas e misturadas o que ocasiona uma eficiente secagem da suspensão de recobrimento (FREIRE e OLIVEIRA, 1992). A suspensão de recobrimento entra em contato com as partículas através da dispersão, na forma de gotículas, em um bico atomizador de duplo fluido que pode estar localizado acima, abaixo ou na lateral do leito. A regulagem da vazão de suspensão é extremamente importante, pois, mantém estável a fluidodinâmica do sistema e evita a deposição excessiva de material de recobrimento nas paredes do leito e entre as partículas. O processo de recobrimento envolve o molhamento e posterior secagem

das partículas pelas gotículas atomizadas, numa sequência de ciclos até que a partícula esteja completamente revestida pelo filme seco da suspensão.

Diversos autores estudaram o processo de recobrimento em leito de jorro, focando as análises nos parâmetros operacionais, na fluidodinâmica do sistema, no desenvolvimento de processos e nos parâmetros de eficiência e qualidade do processo e do produto.

Liu e Litster (1993a) analisaram os efeitos das variáveis de processo na taxa máxima de recobrimento e elutriação durante o recobrimento de sementes em leito de jorro com atomização na base. Treze tipos de sementes foram recobertas com os fertilizantes fosfato mono e tri-cálcico em leito de jorro tipo cônico cilíndrico, diâmetro de 0,15m, em batelada. Os parâmetros operacionais estudados foram: velocidade superficial do gás, altura do leito, temperatura, diâmetro do orifício de entrada do ar de jorro, força de recobrimento (medida indiretamente a partir da força de esmagamento de pellets do material de recobrimento) e a vazão de fluido. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da velocidade do ar de jorro elevou a taxa de circulação das partículas, reduzindo o tempo de residência das mesmas na região anular o que reduziu a possibilidade de aglomeração nesta região. Partículas não esféricas e pequenas, ou seja, com maior superfície de contato, formaram aglomerados facilmente. Para um determinado tipo de semente, dois leitos com profundidades distintas (0,17 e 0,22 m), foram analisados; o aumento na profundidade do leito resultou no aumento da taxa máxima de atomização para um dado valor de velocidade de jorro em excesso ($U-U_{jm}$). Orifícios de entrada de ar com diâmetros distintos (16,7 e 25 mm), foram analisados a um dado valor de ($U-U_{jm}$); um maior valor de umidade relativa do ar pôde ser observado para o orifício de menor diâmetro devido à velocidade do ar de jorro ser maior. Os autores concluíram que o colapso do leito de jorro é causado pela formação de aglomerados na zona de atomização. A umidade relativa do ar de saída do jorro aumenta com o aumento da velocidade do ar de jorro em excesso e com o diâmetro das partículas e decresce com o aumento da viscosidade da solução de recobrimento independentemente da altura e da temperatura do leito. A máxima taxa de recobrimento pode ser caracterizada pela umidade relativa do ar de saída do jorro. O atrito é o principal mecanismo de geração de finos elutriados. A taxa de elutriação aumenta linearmente com a vazão de alimentação e com a velocidade do ar de jorro à terceira potência, sendo uma função da força de

recobrimento.

Liu e Litster (1993b) estudaram a distribuição da massa de recobrimento em sementes recobertas em leito de jorro. O objetivo foi analisar a distribuição de tamanho de sementes recobertas e a deposição da massa de recobrimento sobre sementes com diferentes tamanhos iniciais, em ambos os processos, contínuo e batelada. O processo de recobrimento ocorreu em leito de jorro tipo cônico cilíndrico com diâmetro de 150 mm e atomização na base. Três tipos de sementes foram recobertas com dois tipos de fertilizantes, fosfato mono e tri-cálcico, a diferentes vazões, massas de suspensão e velocidades de ar de jorro. Os autores concluíram que a distribuição da massa de recobrimento foi fortemente dependente da distribuição inicial de tamanho das partículas, sendo a quantidade de recobrimento proporcional à massa da partícula. Os parâmetros do processo, vazão e velocidade de ar de jorro, não apresentaram efeito sobre a distribuição da massa de recobrimento. Um modelo matemático com base em balanço populacional foi desenvolvido para prever a distribuição da massa de recobrimento e os resultados obtidos mostraram-se de acordo com os resultados experimentais de todas as análises realizadas quando foi utilizado um termo de crescimento dependente do tamanho da partícula. O mesmo modelo não gerou bons resultados comparado aos experimentais quando foi utilizado o termo de crescimento linear independente do tamanho da partícula. Os resultados de simulação mostraram maior distribuição da massa de recobrimento para a operação contínua quando comparada com a batelada.

Oliveira *et alli* (1997) estudaram o recobrimento de partículas de alumina porosa em leito de jorro cônico-cilíndrico. Os sólidos, com diâmetro médio de 3,9 mm, foram recobertos com uma suspensão composta por sacarose (39,8%), talco (29,9%) e água (30,3%). Foram investigados os efeitos das variáveis operacionais temperatura do ar de entrada, T_{ar} (67-83°C), razão entre a vazão mássica da suspensão e a vazão mássica do ar, W_s/W_{ar} (0,00263-0,00471) e razão entre vazão volumétrica do ar de jorro e a vazão volumétrica de jorro mínimo, Q/Q_{jm} (1,5-1,7) na eficiência do processo de recobrimento (η) e na taxa de crescimento das partículas (K_1). Concluíram que η e K_1 não foram influenciadas por T_{ar} , W_s/W_{ar} influenciou positivamente η e K_1 e Q/Q_{jm} influenciou positivamente K_1 e negativamente η .

Donida e Rocha (2002) analisaram o processo de recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional enfatizando as propriedades para o armazenamento e transporte. Foram investigados os efeitos operacionais temperatura do ar, pressão de atomização, vazão do ar de jorro e vazão de suspensão de recobrimento na eficiência do processo e na taxa de crescimento das partículas. Concluíram que a eficiência foi influenciada pela temperatura do ar de jorro, vazão de suspensão, pressão de ar de atomização e pela interação temperatura do ar de jorro- pressão de atomização. Altas eficiências de processo foram obtidas sob as condições de maiores pressões de atomização e vazões de suspensão e menores temperaturas do ar de jorro e vazões de ar de jorro. A cinética de crescimento das partículas apresentou duas fases distintas durante o processo, onde as taxas de crescimento foram diferentes para cada fase. A primeira fase, quando comparada com a segunda fase, apresentou menores taxas de crescimento, indicando que a adesão filme-suspensão foi maior do que a adesão partícula-suspensão. O ponto de variação na taxa de crescimento ocorreu aos 45 minutos de processo independentemente das variáveis operacionais estudadas, sugerindo que a formação de uma camada de polímero sobre as partículas de uréia dependem basicamente da suspensão e da superfície a ser recoberta. O revestimento obtido foi uniforme e proporcionou proteção ao grânulo de uréia quanto à umidade.

Paulo Filho (2005) realizou a modelagem matemática e simulação numérica em processo de recobrimento por batelada, aplicando equações de balanço populacional. O sistema de equações obtido foi resolvido pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg, utilizando o *software* Maple 8[®]. Para verificar os resultados da simulação foram obtidos dados experimentais do processo de recobrimento em leito de jorro. Partículas tipo esferas de vidro polidispersas foram utilizadas como núcleos durante o recobrimento. Um planejamento experimental foi definido variando-se a temperatura do ar de jorro, vazão da suspensão de recobrimento e pressão do ar de atomização. Como variáveis de resposta, foram obtidas as taxas de crescimento das partículas e a eficiência do processo. O autor concluiu que as variáveis significativas do processo foram a vazão da suspensão e a temperatura do ar de jorro. Os valores da taxa de crescimento das partículas obtido experimentalmente foram comparados com os valores obtidos pela simulação, verificou-se boa concordância com pequenos desvios entre os dados experimentais e os resultados

obtidos pela simulação. A fluidodinâmica do leito, empregando-se partículas polidispersas, apresentou comportamento distinto quando comparado ao caso de partículas com tamanho único, observando-se a tendência de formação de platôs nos gráficos de queda de pressão versus vazão de ar antes do estabelecimento do jorro e a formação de vários picos de queda de pressão.

Almeida e Rocha (2008) analisaram o processo de recobrimento de sementes de brócolos com suspensão aquosa de hidroxietilcelulose em leito de jorro. O objetivo do estudo foi aprimorar a técnica de recobrimento de sementes utilizando o processo fluidodinâmico. Foram investigados os efeitos das variáveis operacionais temperatura do ar de jorro, pressão do ar de atomização e vazão da suspensão de recobrimento na eficiência do processo de recobrimento e na germinação das sementes. Concluíram que a eficiência do processo foi influenciada positivamente pela menor pressão de atomização e pela interação positiva das três variáveis independentes acima citadas. As melhores eficiências foram obtidas com o menor nível de pressão de atomização ($1,034 \times 10^5$ Pa), o maior nível de vazão de suspensão (8 mL/min) e o menor nível de temperatura de ar de jorro (50°C); ou o menor nível de vazão (6 mL/min) e o maior nível de temperatura (70°C). O poder de germinação das sementes recobertas foi influenciado negativamente pela pressão de atomização. A suspensão proporcionou uma discreta proteção das sementes quando expostas a ambientes com altas concentrações de vapor de água.

Martins *et alli* (2008) avaliaram os efeitos da geometria do leito de jorro e das condições operacionais na fluidodinâmica e eficiência de adesão durante o recobrimento de capsulas rígidas de gelatina. Os parâmetros geométricos analisados foram o diâmetro do leito (150 mm e 200 mm) e o ângulo da base cônica do leito (40° e 60°). As variáveis de processo estudadas foram: a razão vazão mássica de alimentação da suspensão e de ar de jorro (W_s/W_{ar}), a massa das capsulas adicionadas ao leito (M_0) e a razão vazão volumétrica de ar de jorro e de jorro mínimo (Q/Q_{jm}). As variáveis de respostas foram o coeficiente de crescimento linear da partícula (K_1) e a eficiência de adesão ou do processo (η). Concluíram que a equação da regressão linear para a variável dependente K_1 descreve adequadamente o processo com valores de R^2 de 0,872. A análise de variância (ANOVA) revelou que o aumento de W_s/W_{ar} , Q/Q_{jm} e ângulo da base cônica aumenta

significativamente a eficiência de adesão. Valores de η superiores a 90% foram alcançados a partir de uma precisa seleção das condições operacionais, indicando a viabilidade do processo de recobrimento de capsulas rígidas de gelatina.

Rosa (2010), ao estudar o recobrimento de uréia em leito de jorro com o objetivo de minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização, observou que o filme de recobrimento proporcionou proteção à uréia, resultando em menores perdas de nitrogênio em relação à uréia não recoberta. Através da análise estatística foram obtidas as condições ideais para maximizar a eficiência do processo e o crescimento das partículas. O processo se mostrou eficiente na redução da volatilização, que ficou na faixa de 3 a 57 % para diferentes condições de processo, sendo estes resultados considerados bastante satisfatórios.

2.3.1 Classificação das partículas

O comportamento das partículas sólidas em leitos fluidizados depende da combinação do diâmetro médio das partículas e da densidade média das mesmas (GELDART, 1986). Através do diagrama de fluidização de Geldart, Figura (2.3), que relaciona o diâmetro médio das partículas com a sua densidade média, foi definida a classificação em partículas dos tipos A, B, C e D, sendo possível prever o tipo de regime de contato que pode ocorrer para cada um desses tipos de partículas.

Para uma mistura de partículas o tamanho médio da partícula pode ser definido por diferentes conceitos e equações. Em sistemas particulados, a metodologia mais empregada é o diâmetro médio que relaciona o volume-superfície das partículas, mais conhecido como diâmetro de *Sauter*.

Partículas do Grupo C são muito finas e coesivas e possuem baixa densidade o que resulta em grande dificuldade de fluidização e formação de canais sem a presença de bolhas. Proporcionam uma pobre mistura e baixa expansão do leito.

Partículas do Grupo A, denominadas partículas aeradas, tem pequeno diâmetro ou baixa densidade, e caracterizam-se por fluidizarem facilmente a baixas vazões e com

controlado borbulhamento a altas vazões. Proporcionam uma boa mistura do gás e dos sólidos e alta expansão do leito.

Partículas do Grupo B, diâmetros compreendidos entre 40 e 500 μm , fluidizam bem com ação borbulhante vigorosa; neste caso ocorre aumento das bolhas com a altura do leito e velocidade do fluido em excesso ($U-U_{mf}$). Não há evidência do tamanho máximo de bolhas, de tal forma que a coalescência é o fenômeno predominante.

Partículas do Grupo D, com diâmetro $d_p > 600\mu\text{m}$ e mais densas, podem formar grandes bolhas, vários canais preferenciais e comportamento de jorro dependendo da velocidade do fluido e das características das partículas e do leito.

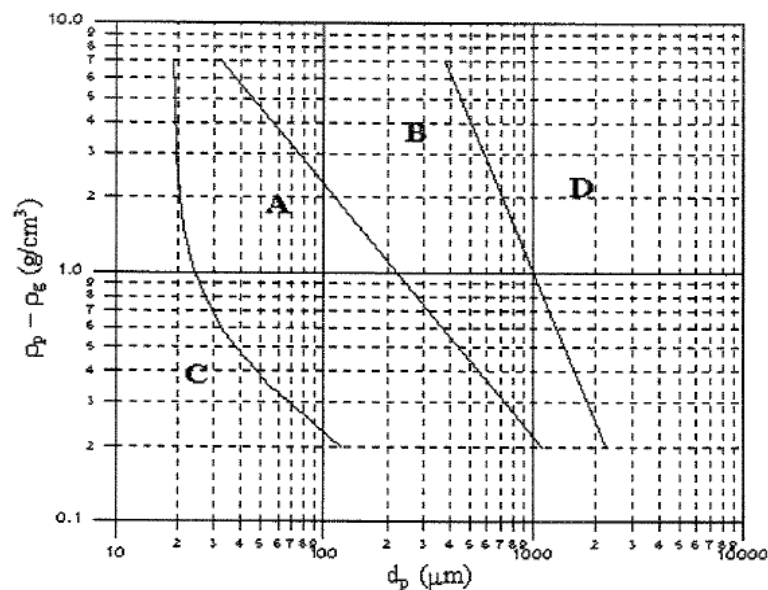


Figura 2.3: Diagrama de Geldart.

FONTE: GELDART (1986).

2.4 Mecanismos de adesão e o processo de recobrimento

A operação de recobrimento é caracterizada pelo crescimento das partículas. Este crescimento ocorre em torno do núcleo, no qual partículas menores colidem e aderem formando camadas concêntricas (FREIRE e OLIVEIRA, 1992). A Figura 2.4 ilustra o processo de recobrimento com crescimento das partículas por formação de camadas.

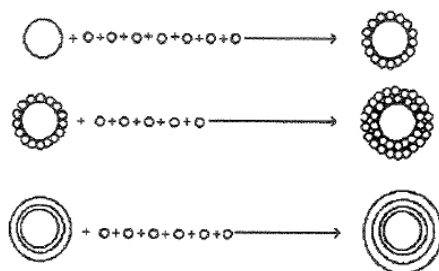


Figura 2.4: Formação de camadas durante o recobrimento de partículas.

FONTE: KADAM (1991).

O processo de recobrimento requer que as gotículas se liguem às partículas, mantendo-se unidas, devido à existência de forças de adesão (interação que ocorre entre uma gotícula e o substrato) que atuam nos pontos de ligação (RUMPF, 1992). Segundo Freire e Oliveira (1992), as forças de adesão podem ser classificadas como forças intermoleculares; forças eletrostáticas; pontes líquidas e pontes sólidas.

Forças intermoleculares: não tem importância significativa no recobrimento; dentre as possíveis forças intermoleculares se destacam as de Van der Waals;

Forças eletrostáticas: sempre estão presentes nos sistemas particulados. São produzidas pelo atrito entre as partículas e as paredes do equipamento. A principal função das forças eletrostáticas é manter ou orientar as partículas em uma ampla região de contato, para que outros tipos de ligação se concretizem.

Pontes líquidas: quando um líquido está em contato com um sólido as forças predominantes se devem a tensão superficial. Na situação em que apenas uma pequena quantidade de água é adicionada, suficiente para a formação de um filme, não há formação de pontes líquidas, mas ocorre um aumento das forças de adesão. Com um pequeno aumento da quantidade de líquido ocorre a formação das pontes líquidas entre as partículas, aumentando ainda mais as forças de adesão.

Pontes sólidas: a presença de líquido somente é importante nos estágios iniciais da operação de recobrimento. É necessária a conversão de pontes líquidas em estruturas permanentes ou pontes sólidas, que podem ocorrer pelas seguintes formas: cristalização de materiais dissolvidos; endurecimento de ligantes; fusão das partículas ou pontos de fusão localizados; solidificação de materiais fundidos e reação química.

A deposição de revestimento sobre uma superfície sólida gera uma interface. As características deste novo sistema envolvem os conceitos de molhabilidade, espalhamento sobre o sólido e adesão.

A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser quantificada pelo ângulo de contato, em nível macroscópico, obtido a partir do equilíbrio entre as tensões superficiais do sistema sólido-líquido-gás (DECKER *et alli*, 1999; SOBCZAR e ASTHANA, 2000).

2.4.1 Ângulo de contato

A mensuração do ângulo de contato é um dos métodos mais simples e utilizados para determinação das tensões superficiais, sólido-vapor (γ_{sv}) e sólido-líquido (γ_{sl}), em um sistema sólido-líquido-gás (VLADOIU *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2002).

A determinação do ângulo de contato é facilmente realizada estabelecendo a tangente (ângulo) de uma gota séssil de líquido em contato com a base de uma superfície sólida. A possibilidade de estimar a tensão superficial do sólido a partir do ângulo de

contato está embasada na Equação de Young (2.4). O ângulo de contato de uma gota de líquido com uma superfície sólida é definido a partir do equilíbrio mecânico desta gota frente à ação das três tensões superficiais: sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}) e líquido-vapor (γ_{lv}) (KWOK e NEUMANN, 1999).

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.4)$$

onde: θ = ângulo de contato.

A equação de Young foi desenvolvida para superfícies sólidas ideais: perfeitamente lisas; quimicamente homogêneas; rígidas; insolúveis; não reativas (MARMUR, 1996).

Na Figura 2.5 é representado o balanço das tensões superficiais a partir do qual o ângulo de contato é determinado segundo a equação de Young:

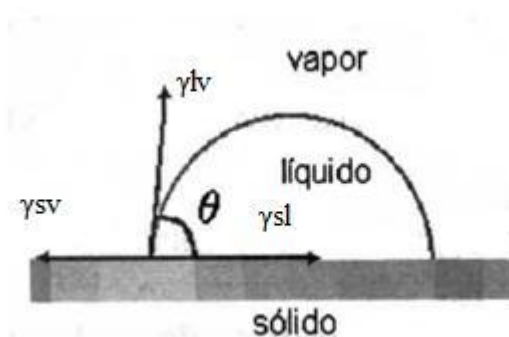


Figura 2.5: Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás.

Quando a base da superfície sólida é receptiva ao líquido o ângulo de contato é inferior a 90° , indicando que o sólido é molhado pelo líquido. Para superfícies não receptivas, o ângulo de contato é superior a 90° , indicando que o líquido não molha bem o sólido. Nas condições limites, $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ a molhabilidade é completa e não há molhabilidade respectivamente.

O efeito da molhabilidade pode ser quantificado, também, a partir do trabalho de adesão W_{ad} , Equação (2.5).

$$W_{ad} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (2.5)$$

Valores altos de trabalho de adesão indicam um bom molhamento, enquanto que valores baixos indicam baixo molhamento (NEUMANN e GOOD, 1979; SOBCZAR e ASTHANA, 2000).

Dreu *et alli* (2005) propuseram e estudaram a relação entre o produto tensão superficial do líquido, cosseno do ângulo de contato e permissividade relativa ($\gamma_{lv}\cos(\theta)\epsilon_r$) e as propriedades mecânicas e estruturais de *pellets* de celulose microcristalina (MCC). Os líquidos de aglomeração analisados foram: água destilada e misturas de água e etanol nas seguintes proporções (4,9 mol%, 8,2 mol% e 21,1 mol% de etanol). Concluíram que os valores da resistência à tração e tempo de desintegração dos aglomerados aumentam com o aumento do proposto produto ($\gamma_{lv}\cos(\theta)\epsilon_r$), enquanto que os valores de friabilidade, diâmetro médio dos poros e porosidade decrescem com o mesmo fator. Para os *pellets* produzidos com 4,9 mol% de etanol, os valores de resistência a tração e tempo de desintegração foram iguais a todos os *pellets* produzidos com água, entretanto, a friabilidade e a porosidade foram menores.

Vieira *et alli* (2004) estudaram a influência da interação líquido-sólido em processos de recobrimento em leito de jorro. Os sólidos analisados foram: poliestireno (PS); polipropileno (PP); polietileno de baixa densidade (LDPE); placebo; ABS® e esferas de vidro. Os mesmos foram analisados e classificados quanto ao tamanho, esfericidade, densidade *bulk*, aparente e real, porosidade, ângulo de repouso e escoabilidade. A suspensão polimérica de recobrimento foi analisada quanto à densidade, tensão superficial e reologia. Para cada sistema, sólido-suspensão, foi determinado o respectivo ângulo de contato através de um goniômetro. Durante o processo de recobrimento foram avaliadas a queda de pressão no leito, temperatura e umidade relativa de entrada e saída do leito, temperatura das partículas no ânulo, altura da fonte e do ânulo e velocidade de circulação das partículas na região anular. O processo de recobrimento foi avaliado em termos de eficiência de recobrimento e crescimento relativo das partículas. Concluíram que as partículas com altos valores de ângulo de contato com a suspensão, $> 80^\circ$, como o PP, LDPE e PS não foram recobertas com a suspensão polimérica de hidroxietil celulose, pois não ocorreu adesão suficiente dos filmes sobre as mesmas. Para as demais partículas estudadas, com ângulos de contato inferiores a 80° , satisfatórios valores de eficiência de recobrimento, até 90,37%, e crescimento relativo das partículas, de 0,97 a 2,79%, foram obtidos. A velocidade de circulação das partículas na região anular diminuiu com o aumento da umidade no leito, porém, após um determinado intervalo de tempo a mesma tornou-se constante durante todo o processo. As propriedades físicas que influenciaram o processo de recobrimento foram: ângulo de contato sólido-suspensão, ângulo de repouso, densidade aparente, forma e porosidade da partícula.

2.4.2 Tensão superficial do sólido

A energia superficial do sólido, também chamada de tensão superficial do sólido, é uma propriedade relacionada às forças intermoleculares do sólido. Quanto maior a força intermolecular, maior a energia de superfície do sólido e maior a receptividade de um líquido pelo sólido. A tensão superficial do sólido pode ser determinada a partir de uma

equação de estado em conjunto com a equação de Young. A equação de estado aproximada (2.6) é uma modificação da regra de combinação de Berthelot que é baseada na interação molecular de um par de moléculas.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2} \quad (2.6)$$

onde: β é uma constante.

Combinando a equação (2.6) com a equação (2.4), temos:

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}}e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2} \quad (2.7)$$

A partir da Equação 2.7 a tensão superficial do sólido pode ser estimada através do ângulo de contato experimental e da tensão superficial do líquido quando β é conhecido. Para um conjunto de γ_{lv} e θ , obtido em uma superfície sólida, as constantes β e γ_{sv} podem ser determinadas pelo método dos mínimos-quadrados (KWOK e NEUMANN, 1999).

A Figura 2.6 apresenta curvas geradas a partir da equação de estado 2.7. Cada curva representa um valor constante de tensão superficial sólido-vapor. Assim, plotando-se o valor do ângulo de contato, obtido através de um goniômetro, e o valor da tensão superficial líquido-vapor, é possível determinar a tensão superficial do sólido (KWOK e NEUMANN, 1999).

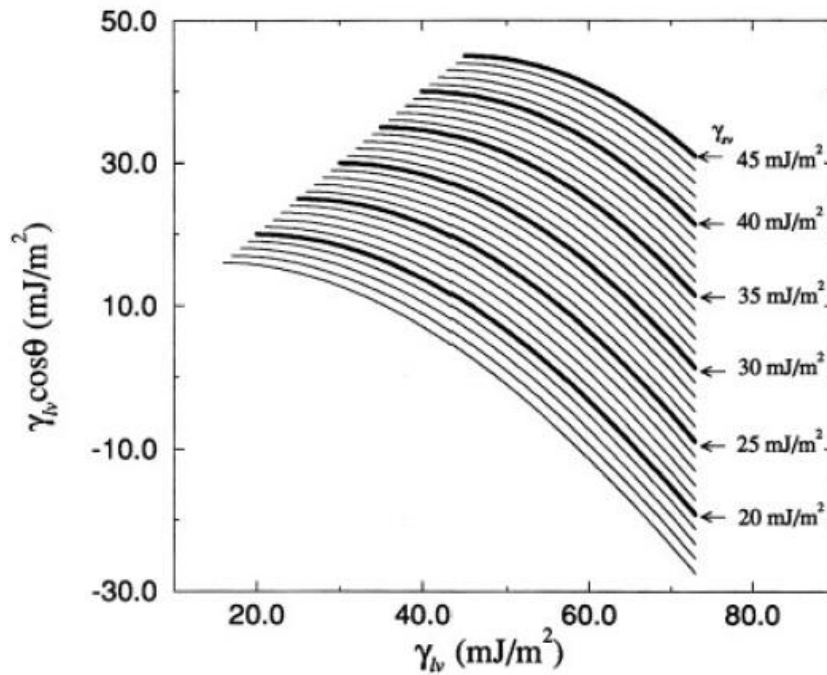


Figura 2.6: Gráfico gerado a partir da equação de Young que correlaciona a tensão superficial do líquido com o ângulo de contato para obtenção da energia superficial do sólido.

FONTE: KWOK e NEUMANN (1999).

Zhang *et alli* (2002) analisaram a molhabilidade de vários pós empregados na indústria farmacêutica e sua influência no processo de granulação. A partir do método do ângulo de contato, a molhabilidade foi avaliada e os valores de energia superficial do sólido foram estimados. Para a determinação do ângulo de contato os pós foram prensados formando uma superfície compacta, sobre a qual uma gota de líquido teste (água ou diiodometano) foi depositada. Em seguida, imagens da gota foram obtidas a uma taxa de 25 fotos/s e através de um sistema computacional o ângulo de contato foi mensurado. Para determinar a energia superficial foi utilizada uma equação de estado, expressa em termos dos componentes dispersivos e polares do líquido e sólido, em conjunto com a equação de Young. Após as análises, os autores, concluíram que o método de contato é aplicável para pós hidrofóbicos, entretanto, para pós hidrofílicos os valores de ângulo de contato foram

muito pequenos, devido à penetração do líquido no sólido, o que inviabiliza a aplicação do método.

No processo de granulação, dois solventes foram utilizados: água e uma mistura de água e etanol na proporção de 20% de etanol. A partir dos valores de energia superficial do sólido e do líquido, o coeficiente de espalhabilidade (definido com a diferença entre o trabalho de adesão e coesão), foi determinado. Os grânulos formados foram analisados em termos de densidade *bulk*, porosidade e friabilidade. Os resultados mostraram que as interações de superfície entre os fármacos e os solventes (espalhamento, coesão e adesão) influenciam significativamente a formação dos grânulos. A densidade e a força dos grânulos dependem de como, efetivamente, o solvente molha os fármacos. Quando a mistura com 20% de etanol foi utilizada, a boa molhabilidade entre o solvente e o sólido facilitou a distribuição do líquido entre a massa de pó e a penetração do líquido dentro dos poros entre as partículas, resultando na formação de grânulos densos e fortes. Concluiu-se que para a mistura com 20% de etanol, a tensão superficial do solvente, a porosidade e a friabilidade apresentaram valores menores quando comparados com os resultados obtidos para o solvente (água) e os grânulos formados por este.

Rocha *et alli* (2009) analisaram o desempenho do recobrimento de partículas e da secagem de líquidos/pastas em leito de jorro como uma função das propriedades de superfície em um sistema sólido-líquido-gás. Foram analisados diferentes sistemas combinando quatro sólidos distintos e três formulações de suspensões. As partículas utilizadas nos experimentos foram: esferas de vidro, polipropileno (PP), poliestireno (PS) e ABS[®]. As propriedades físicas analisadas foram: diâmetro médio, esfericidade, ângulo de repouso, densidades *bulk*, aparente e real, porosidade, escoabilidade e energia superficial. A energia superficial dos sólidos foi determinada a partir do método gráfico proposto por Kwok e Neumann (1999) e os valores obtidos foram: 85×10^3 N/m, 30×10^3 N/m, 32×10^3 N/m, 34×10^3 N/m respectivamente.

As suspensões foram caracterizadas quanto à concentração de sólidos, características reológicas e tensão superficial. A suspensão (1) apresentou os maiores valores para concentração de sólidos e viscosidade aparente, enquanto, as suspensões (2) e (3) apresentaram valores menores e de mesma magnitude entre si. Quanto à tensão

superficial, a suspensão (2) apresentou o menor valor $(46,27 \pm 0,61) \times 10^3$ N/m, as suspensões (1) e (3) apresentaram valores similares $(60,09 \pm 1,20$ e $67,50 \pm 0,65) \times 10^3$ N/m, respectivamente. A molhabilidade foi determinada através da mensuração do valor de ângulo de contato por um goniômetro, para cada sistema sólido-líquido-gás 40 medições foram feitas para cada determinação, sendo o ângulo de contato obtido pela média destes valores. As suspensões (1) e (3) apresentaram ângulo de contato alto e similar para todos os sólidos testados devido as suas altas e similares tensões superficiais. A suspensão (2) apresentou o menor ângulo de contato, devido ao efeito do surfactante utilizado em sua formulação, o que acarretou na diminuição da tensão superficial.

Para as esferas de vidro não houve significativas variações do ângulo de contato para as três suspensões; nesse caso, o efeito da alta energia superficial do sólido foi determinante, resultando em um pequeno ângulo de contato praticamente independente da tensão superficial da suspensão. Para o ABS[®] e o PS, com tensões superficiais intermediárias e similares, significativas variações do ângulo de contato foram observadas para as diferentes formulações das suspensões, o que indica a forte influência da tensão superficial dos líquidos para esta faixa de tensão superficial dos sólidos. O PP foi o material que apresentou a menor tensão superficial o que levou a obtenção de altos valores de ângulo de contato para todas as suspensões analisadas, indicando a menor molhabilidade entre todas. Os autores concluíram que, a força de adesão entre a suspensão polimérica e as partículas determinou a ocorrência do recobrimento das partículas ou a secagem da suspensão.

Para as partículas de vidro e ABS[®] ocorreu o recobrimento, pois estas apresentaram valores de ângulo de contato inferiores a 70° e elevados valores de trabalho de adesão. Já as partículas de PP e PS que apresentaram ângulos de contatos superiores a 76° e baixos valores de trabalho de adesão, atuaram como inertes no processo de secagem das suspensões. A eficiência do recobrimento e da secagem foi maior quando a suspensão polimérica aquosa utilizada apresentou baixo valor de tensão superficial, o que aumentou a adesão da suspensão na partícula. Os materiais com maior energia de superfície possuem maior receptividade à suspensão e, como consequência houve maior capacidade de formação de camada sobre sua superfície.

2.5 Suspensões de recobrimento

Os principais componentes de uma composição para o recobrimento por película são: um polímero, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente. Os principais polímeros utilizados são derivados de celulose, como por exemplo, o acetato ftálico de celulose e o hidroxipropil metil celulose. Uma alternativa aos derivados de celulose são certos acrílicos copolímeros do ácido metacrílico e do metacrilato de metila na forma de produtos comerciais como os Eudragit[®]. Caso o polímero não seja solúvel em água, como por exemplo, o metil celulose e alguns acrílicos, eles podem ser aplicados na forma de dispersões aquosas (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

Os principais solventes utilizados nas formulações das suspensões são: água, alcoóis, cetonas, hidrocarbonetos clorados e éteres. A função destes compostos é facilitar a deposição dos materiais formadores de película sobre a superfície da partícula, de tal forma que, após o recobrimento e a secagem da suspensão se obtenha um filme uniforme e fortemente aderido.

O opacificante dióxido de titânio fornece ao revestimento uma coloração uniforme. Em conjunto com corantes (a base de laca de alumínio) produz filmes coloridos melhorando a estética, preservando o produto da luminosidade e facilitando a análise das superfícies recobertas (DONIDA, 2000).

Os surfactantes, estearato de magnésio, talco, monoestearato de glicerol e Tween[®], diminuem a tensão superficial da suspensão, melhorando o espalhamento da mesma sobre a superfície do sólido (DONIDA, 2004).

A adição de plastificantes nas suspensões tem como finalidade dar flexibilidade à película formada durante o processo. Exemplos típicos de plastificantes incluem a glicerina, ésteres de citrato, alguns ésteres de ftalato e o polietileno glicol. Na escolha do plastificante deve-se garantir que o mesmo seja compatível com o polímero utilizado, para que as propriedades da película se mantenham estáveis durante o armazenamento (DONIDA, 2004).

Frente ao apresentado, observa-se que vários autores analisaram o processo de recobrimento em leito de jorro, relacionando os parâmetros fluidodinâmicos e operacionais aos parâmetros de eficiência e qualidade do processo e do produto, porém, poucos estudos relacionaram resultados do processo e do produto às características de superfície em sistemas sólido-líquido-gás.

Devido à necessidade de aprimorar o estudo de recobrimento em termos de energia de superfície do sólido e características de adesão e molhabilidade, o processo de recobrimento em leito de jorro cônico-cilíndrico foi avaliado através da eficiência do processo, crescimento das partículas e qualidade do recobrimento em função dos parâmetros acima mencionados, antes e após a formação do filme sobre a partícula.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos experimentais que foram adotados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Partículas

No desenvolvimento deste trabalho foram empregados dois tipos de sólidos: esferas de vidro e partículas de ABS[®] (copolímero acrilonitrila butadieno estireno).

Esferas de vidro, com faixa de tamanho pré-estabelecida, foram escolhidas como núcleo nos experimentos de recobrimento, devido à alta energia superficial do vidro (KWOK e NEUMANN, 1999). As partículas de vidro foram caracterizadas pelas seguintes propriedades: granulometria, esfericidade, densidades real, aparente e *bulk*, porosidades da partícula e em leito fixo. Após a avaliação dos resultados experimentais, constatou-se a grande influência da energia de superfície deste sólido nos parâmetros de molhabilidade e adesão e, portanto, no processo antes e após a formação da primeira camada de recobrimento. Com o objetivo de aprimorar o estudo em termos de influência de superfície, foram também empregadas partículas de ABS[®] como núcleo em processos de recobrimento. Esse material foi escolhido por possuir tensão superficial muito inferior à do vidro. A caracterização física dessas partículas foi obtida do trabalho de Marques (2007), uma vez que se trata do mesmo material.

3.1.1 Granulometria

Para obtenção de partículas com faixa específica de tamanho foram utilizadas peneiras da série Tyler com tempo de vibração 20 minutos, conforme especificação do

equipamento Produtest, Brasil. O diâmetro médio foi calculado a partir da definição de *Sauter*, Equação (3.1).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{\Delta x}{\bar{D}_n}} \quad (3.1)$$

onde: Δx = fração mássica retida na peneira; \bar{D}_n = média dos diâmetros das aberturas das peneiras superior e inferior (mm).

3.1.2 Densidades real, aparente e *bulk*

A densidade real das partículas, definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a estrutura dessa massa ocupa, excluindo os seus poros, foi determinada por picnometria a gás Hélio usando o equipamento Accupyc 1330 da marca Micromeritics, USA.

Para determinação da densidade aparente das partículas, que define a razão entre a massa da partícula e o volume total dessa massa, incluindo o volume dos poros, foi utilizado um porosímetro de Hg (Autopore II da marca Micromeritics, USA).

A densidade *bulk* foi determinada pela razão entre a massa de partículas e o volume que as mesmas ocupam em um recipiente calibrado, quando em arranjo normal. Como em outros trabalhos, foram realizadas 10 medidas nessa determinação, sendo adotada a média como o valor da densidade *bulk* (DONIDA, 2004; MARQUES, 2007).

3.1.3 Porosidades de leito fixo e das partículas

A porosidade das partículas em leito fixo foi determinada a partir da relação entre a densidade aparente e a densidade *bulk*, Equação (3.2).

$$\varepsilon_{lf} = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{ap}} \quad (3.2)$$

A porosidade da partícula, definida pela razão entre o volume dos poros da partícula e o volume total da partícula, foi determinada a partir da relação entre as densidades aparente e real, Equação (3.3).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (3.3)$$

3.1.4 Esfericidade

A esfericidade das partículas foi determinada pelo método de Peçanha e Massarani (1986), que a define como a razão entre o maior diâmetro inscrito e o menor diâmetro circunscrito na área projetada da partícula em um plano estável, Equação (3.4). A esfericidade das partículas de vidro foi determinada por projeção aleatória de 20 partículas, sendo considerado o valor da esfericidade média obtida.

$$\varphi = \frac{d_{ic}}{d_{cc}} \quad (3.4)$$

onde: d_{ic} = diâmetro circunscrito; d_{cc} = diâmetro inscrito.

3.2 Suspensões de recobrimento

As formulações das suspensões poliméricas utilizadas nos ensaios de recobrimento foram obtidas da literatura e estão detalhadas na Tabela (3.1): a suspensão 1 foi utilizada no trabalho de Donida (2004) e Rocha *et alli* (2009); as suspensões 2 e 4 foram utilizadas em Donida (2004); Rosa (2010) propôs a formulação da suspensão 3; e a suspensão 5 foi utilizada no trabalho de Pozitano e Rocha (2010). O procedimento de preparação das suspensões segue a metodologia descrita nos trabalhos dos respectivos autores.

As diferentes suspensões escolhidas têm como objetivo a variação de propriedades, tais como: concentração de sólidos, força de adesão e tensão superficial. Além disso, como diferentes polímeros compõem a base das formulações obteve-se diferentes energias de superfície dos filmes secos formados a partir dessas suspensões.

O hidroxietilcelulose (Cellosize[®]) é um polímero derivado de celulose, não-iônico e solúvel em água. Largamente utilizado nos setores farmacêutico e alimentício, aplicado como espessante aumenta a viscosidade influenciando na estabilidade, aparência, funcionalidade e características sensoriais dos produtos, além de conferir ao material revestido a propriedade de liberação sustentada (mecanismo de entumescimento) no caso de fármacos.

Uma alternativa aos derivados de celulose são alguns copolímeros do ácido metacrílico e do metacrilato de metila na forma de produtos comerciais como os Eudragit[®]. Esses polímeros são extensivamente usados no setor farmacêutico no recobrimento de comprimidos e grânulos. Diversas são as opções dos produtos conhecidos como Eudragit[®] no mercado. Duas dessas opções foram escolhidas para compor as suspensões utilizadas neste trabalho, fazendo parte da composição das suspensões 3 e 5 (Tabela 3.1): Eudragit L30 D-55[®] e Eudragit FS 30D[®] (dispersões aquosas a 30% de sólidos).

Tabela 3.1– Formulação das suspensões de recobrimento.

Reagentes	Suspensões (%)				
	1(laranja)	2(verde)	3(rosa)	4(roxo)	5(amarelo)
Hidroxietilcelulose (HEC)	3,50	3,10	-	5,50	-
Polietileno Glicol 6000 (PEG)	0,75	0,54	0,75	0,75	-
Estearato de Magnésio	-	-	3,00	-	2,25
Dióxido de Titânio	1,25	0,97	1,80	1,25	1,35
Tween 80®	1,00	0,85	-	-	-
Corante	1,00	0,20	0,20	1,00	0,15
Talco neutro	3,50	1,16	3,00	3,50	4,60
Água	89,00	93,18	65,75	88,00	60,00
Trietil Citrato	-	-	0,50	-	0,45
Eudragit L30-D55®	-	-	25,00	-	-
Eudragit FS 30D®	-	-	-	-	30,60

O Eudragit L30 D-55® é uma dispersão aquosa de polímeros aniônicos com ácido metacrílico como grupo funcional. Possui aspecto branco-leitoso, baixa viscosidade, fraco odor e é solúvel em pH 5.5. Na figura (3.1) é apresentada a sua estrutura química.

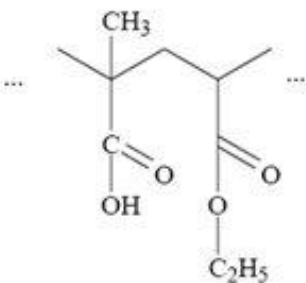


Figura 3.1: Estrutura química do Eudragit® L30 D-55.

FONTE: EVONIK (2010).

O Eudragit FS 30D[®] é uma suspensão aquosa de copolímeros aniônicos de acrilato de metila, metacrilato de metila e ácido metacrílico. Possui aspecto branco-leitoso, baixa viscosidade, fraco odor. É insolúvel em meio ácido, porém, dissolve-se em pH superior a 7,0. Na figura (3.2) é apresentada a sua estrutura química.

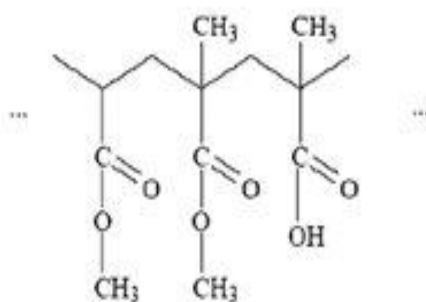


Figura 3.2: Estrutura química do Eudragit[®] FS 30D.

FONTE: EVONIK (2010).

As suspensões poliméricas foram caracterizadas quanto às seguintes propriedades: densidade, tensão superficial, reologia e concentração de sólidos.

3.2.1 Densidade

Para determinar a densidade das suspensões foi empregado o método de picnometria líquida, utilizando picnômetros de 25 mL. A densidade foi obtida pela relação entre a massa de suspensão e o volume do picnômetro.

A densidade da suspensão foi determinada em triplicata para cada suspensão de recobrimento.

3.2.2 Tensão superficial

A tensão superficial das suspensões de recobrimento foi medida pelo tensiômetro automático de Du Noüy marca Sigma 701, KSB Instruments[®], Finlândia, utilizando o método do anel (DONIDA, 2004). A tensão superficial foi determinada através de sucessivas medidas da força requerida para romper um filme líquido da suspensão formado no anel.

3.2.3 Reologia

A reologia de cada suspensão foi determinada através da curva pseudo-reológica obtida em um reômetro capilar. A metodologia consiste em medir diferentes vazões da suspensão em escoamento laminar no capilar e as respectivas quedas de pressão. Através da Equação (3.5) é determinada a tensão de cisalhamento (τ), e através da Equação (3.6), a pseudotaxa de deformação (γ).

$$\tau = \frac{d_c \Delta P}{4Z} \quad (3.5)$$

$$\gamma = \frac{8v}{d_c} \quad (3.6)$$

onde: d_c = diâmetro do tubo capilar; ΔP = queda de pressão; Z = comprimento do tubo capilar; v = velocidade do fluido no capilar.

A partir dos valores obtidos das Equações (3.5) e (3.6), a curva pseudo-reológica é construída de acordo com a Equação (3.7).

$$\ln (\tau) = \ln (K) + n' \ln (\gamma) \quad (3.7)$$

Se o gráfico gerado for uma reta, a suspensão é caracterizada como um fluido Newtoniano ou seguindo o modelo *Power-Law*. Se $n'=1$, o fluido é Newtoniano e, se $n' \neq 1$, o modelo reológico é o *Power-Law*. Quando $n' > 1$ o fluido é classificado como dilatante, e quando $n' < 1$, é classificado como pseudoplástico.

Segundo Bird *et alli* (1960), os parâmetros reológicos do modelo *Power-Law*, quais sejam os índices de consistência, m , e de comportamento, n , são obtidos a partir dos coeficientes angular e linear da regressão por meio das Equações (3.9) e (3.10), chamadas de Equações de Rabinowischt.

$$n = n' \quad (3.9)$$

$$K = m \left(\frac{3n + 1}{4n} \right)^n \quad (3.10)$$

3.2.4 Concentração de sólidos

Para determinar a concentração de sólidos de cada suspensão, foram colocados 10 mL da suspensão em um cadinho de porcelana e em seguida o mesmo foi acondicionado em uma estufa a 105°C para a evaporação do solvente, até peso constante. Para cada

suspensão foram repetidas três medições e o valor médio encontrado foi o valor da concentração de sólidos.

3.3 Caracterização do sistema sólido-suspensão

3.3.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato do sistema sólido-suspensão de recobrimento-ar foi determinado utilizando o goniômetro (Tentec Contact Angle Meter, USA). Nesse equipamento, uma gota de suspensão é depositada sobre a superfície de uma lâmina de vidro ou de ABS[®] e sua imagem é projetada em um plano devidamente graduado; a partir desta imagem o ângulo de contato é medido.

3.3.2 Energia superficial do sólido

A partir dos valores medidos de ângulo de contato e tensão superficial das suspensões, as energias superficiais do vidro e do ABS[®] foram estimadas através do método gráfico proposto por Kwok e Neumann (1999), apresentado no item 2.4.2.

3.3.3 Caracterização do sistema filme-suspensão

De acordo com o exposto previamente, um dos objetivos principais deste trabalho é a verificação da influência das características de molhabilidade e adesão da suspensão no

filme que recobre o núcleo (após a formação da primeira camada de filme sobre o núcleo) e no desempenho do processo de recobrimento.

A seguir são apresentadas duas metodologias (A e B) que foram avaliadas para o recobrimento de lâminas de vidro e ABS[®] por uma fina camada de suspensão polimérica, para a caracterização do sistema filme-suspensão:

Método A: a lâmina de vidro é mergulhada na suspensão de recobrimento por 5 segundos, sendo posteriormente retirada e suspensa, verticalmente, por 2 segundos para que o excesso de suspensão seja eliminado.

Método B: a lâmina de vidro é posicionada horizontalmente sobre uma plataforma e com o auxílio de uma pipeta a solução de recobrimento é depositada sobre a superfície, até que uma película seja formada. Neste caso, o filme formado é mais espesso.

Posteriormente, em ambos os casos, a lâmina de vidro é colocada em estufa a 60°C até secagem completa. Logo após, a lâmina de vidro é retirada da estufa e colocada em um dessecador até que atinja a temperatura ambiente. Para o ABS[®], o mesmo procedimento foi utilizado em ambos os casos, porém o filme foi seco em dessecador à temperatura ambiente.

Quando o conjunto sólido/película produziu uma superfície lisa e homogênea, o mesmo foi avaliado quanto ao ângulo de contato e o procedimento foi o especificado no item 3.3.1.

Ressalta-se que a caracterização do sistema filme-suspensão pelos métodos acima descritos são simulações dos sistemas reais que participam do processo de recobrimento no leito de jorro, onde o núcleo tem formato arredondado e nem sempre é atingido pela suspensão por uma gota séssil. O mesmo pode ser dito com relação à caracterização dos sistemas sólido-suspensão.

3.4 Sistema experimental

Para correlacionar as propriedades de molhabilidade e adesão, tanto do sistema núcleo-suspensão como do sistema filme-suspensão, com o desempenho do processo de recobrimento, foram realizados experimentos utilizando um leito de jorro do tipo cone-cilíndrico, construído em acrílico, com as seguintes dimensões: diâmetro do leito (coluna) de 20 cm, altura da coluna cilíndrica de 30 cm, altura da base cônica de 7,5 cm, diâmetro do orifício de entrada do ar de 5 cm e ângulo de inclinação da base cônica de 60°.

A Figura 3.3 mostra um esquema do sistema experimental contendo o leito de jorro.

O conjunto soprador, trocador de calor e aquecedor elétrico produzem a vazão de ar de jorro na temperatura do processo.

O processo é monitorado através do uso de instrumentos como termohigrômetros, termopares de cobre-constantan ligados a indicadores de temperatura e manômetros diferenciais em vidro tipo tubo em “U”.

A vazão de ar desejada é obtida pela regulação da válvula globo e medida indiretamente, pela pressão estática na linha e queda de pressão na placa de orifício, acoplada a um conjunto de manômetros diferenciais de mercúrio, respectivamente.

A queda de pressão no leito é monitorada pelo manômetro diferencial de água. O bico atomizador de duplo fluido, localizado no topo do leito, é alimentado com ar proveniente da linha de ar comprimido e com a suspensão de recobrimento mantida sob permanente agitação magnética. A mesma é enviada ao bico atomizador através de uma bomba peristáltica. O leito de sílica gel é utilizado para absorver parte da umidade do ar que passa pela tubulação, o que acarreta na diminuição dos valores de umidade relativa.

Especificações:

- Soprador marca IBRAM modelo CR-10 com 7,5cv potência;
- Aquecedor elétrico constituído de três resistências com potência total de 1220 W;
- Compressor marca PRIMAX modelo 40V10 com 10cv potência, deslocamento de $0,01833\text{m}^3/\text{s}$ e pressão máxima de $12,3 \times 10^3$ cm de H_2O ;
- Termohigrômetros da marca Cole Parmer, com faixa de medida de 0,5 a 100% para umidade relativa e temperatura de 10 a 90°C , precisão de $\pm 1,5$ e $\pm 0,2^\circ$ respectivamente;
- Bomba peristáltica Masterflex, modelo L/S 7523-20, USA, com capacidade de 2 a 130 mL/min.

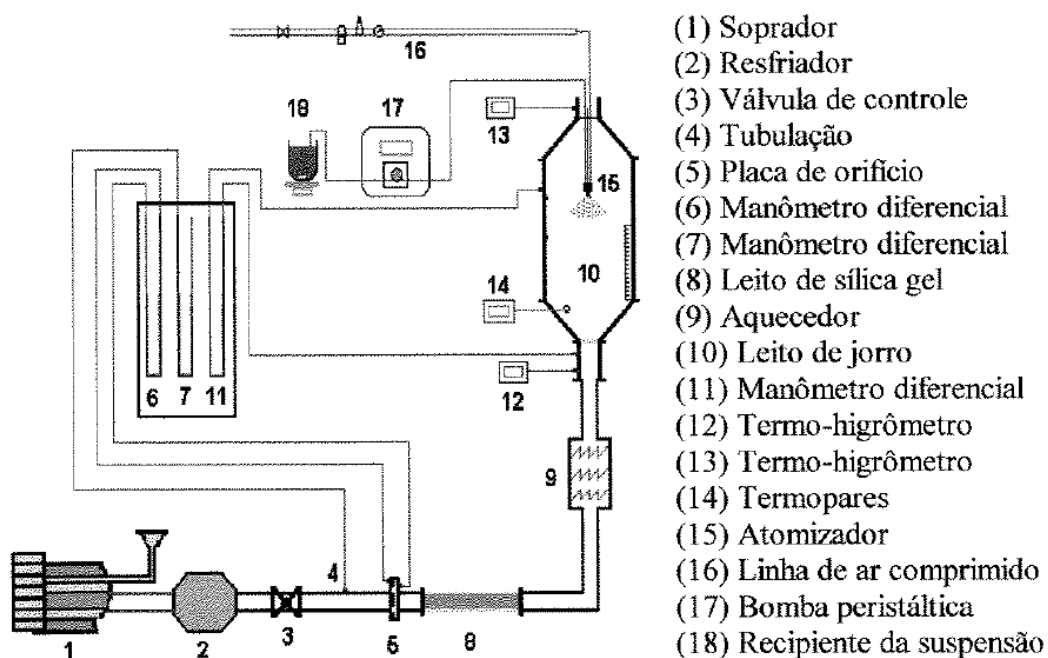


Figura 3.3: Equipamento experimental.

3.4.1 Vazão mássica do ar

Para determinar a vazão mássica do ar de jorro foi utilizada a expressão desenvolvida em Ower e Pankhurst (1977). A medida de ar na tubulação depende dos valores de pressão estática na linha, pressão atmosférica local, temperatura do ar e queda de pressão na placa de orifício, além das dimensões do orifício e tubulação, Equação (3.11).

$$W_{ar} = K \cdot \xi \cdot \alpha \cdot a_2 \sqrt{\frac{1}{1 - m^2} (\Delta P_1) \frac{b}{c + T}} \quad (3.11)$$

onde: W_{ar} = vazão mássica do ar (Kg/min); α = coeficiente de descarga para a placa de orifício; T = temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$); ΔP_1 = queda de pressão na placa de orifício (cm H_2O); $m = a_2/a_1$; a_1 = área do tubo; a_2 = área de orifício da placa; b = pressão barométrica local (mmHg); $P_{est,1}$ = pressão estática a montante da placa de orifício.

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4 \quad (3.12)$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3 \quad (3.13)$$

$$\xi = 1 - \beta \frac{(\Delta P_1)}{P_{est,1}} \quad (3.14)$$

Para o sistema internacional de unidades:

$$K= 0,0573;$$

$$c= 273,15 \text{ K}.$$

3.5 Métodos experimentais

3.5.1 Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização

O objetivo do estudo fluidodinâmico é obter as curvas de queda de pressão-vazão e, a partir das mesmas, avaliar e determinar as melhores condições de operação do equipamento para um dado processo em regime dinâmico estável.

A análise fluidodinâmica das partículas no leito de jorro foi realizada através do seguinte procedimento:

Inicialmente carrega-se o leito com uma determinada carga de partículas, mede-se a altura do leito fixo, liga-se o soprador e o trocador de calor tipo casco e tubo, este último para manter a temperatura ambiente do ar. Aumenta-se gradativamente a vazão de ar e a cada variação realiza-se a leitura dos valores de queda de pressão no leito e na placa de orifício e de pressão estática. O mesmo procedimento é conduzido no decréscimo gradual da vazão de ar, obtendo-se dessa maneira os gráficos $\Delta P-W_{ar}$ para vazões crescentes e decrescentes, conforme indica a literatura (MATHUR e EPSTEIN, 1974). O estudo fluidodinâmico das partículas no leito foi conduzido utilizando-se diferentes massas de sólidos.

Uma análise visual também foi realizada, distinguindo-se os diferentes regimes fluidodinâmicos. A influência do ar de atomização foi verificada, com o leito sendo submetido a diferentes pressões do ar pelo bico atomizador, seguindo o mesmo procedimento acima descrito.

3.5.2 Ensaios de recobrimento

Inicialmente o leito foi carregado com a carga de sólidos, pré-fixada a partir da análise fluidodinâmica. A vazão do ar foi ajustada também de acordo com o resultado do estudo fluidodinâmico e ensaios preliminares, acima da vazão de jorro mínimo. O ar foi aquecido por um conjunto de resistências, sendo controlada a temperatura do ar à entrada do leito. A temperatura e umidade relativa do ar foram acompanhadas na entrada e saída do leito durante o processo. Quando o sistema entrou em regime permanente de temperatura do ar de entrada e saída, o processo de recobrimento foi iniciado com a alimentação da suspensão.

A suspensão de recobrimento foi atomizada sobre as partículas, através do bico atomizador de duplo fluido, localizado a 10 cm da superfície do leito fixo.

Com o auxílio de um amostrador posicionado em um orifício localizado na base cônica do leito, amostras de partículas foram retiradas de 10 em 10 min, durante todo o tempo de processo, para acompanhar a cinética de recobrimento. A massa total máxima das amostras retirada do leito correspondeu a 10% da carga inicial de sólidos, evitando, assim, possíveis interferências no processo de recobrimento. O amostrador é constituído por dois tubos concêntricos, um dentro do outro, formando um tipo de pistão. O tubo interno é maciço e de maior comprimento, possuindo em uma de suas extremidades uma abertura para a coleta das partículas.

Ao atingir o tempo especificado para o processo, a alimentação da suspensão e o sistema de aquecimento foram respectivamente desligados e as partículas foram então, removidas do leito. Para eliminar a água absorvida durante o processo, partículas recobertas de ABS® e vidro foram pesadas e submetidas à secagem em estufa a vácuo de 20 inHg por 24 horas à 70°C e estufa a 105 °C por 24 horas, respectivamente. Posteriormente, foram submetidas à análise da eficiência do processo e do crescimento (determinações em base seca).

3.5.3 Determinação do crescimento das partículas

O crescimento das partículas (δ), definido como a razão entre a massa do filme formado durante o processo de recobrimento ($M_{\text{rec}} - M_0$), e a massa inicial das partículas (M_0), foi determinado pela Equação (3.15). A massa do filme aderido às partículas foi determinada pela remoção do filme por dissolução (em água e quando se utilizou o Eudragit[®] FS 30D[®] a remoção foi feita em solução básica), secagem e pesagem das partículas antes e após a remoção do filme.

$$\delta_{\text{exp}} = \frac{M_{\text{rec}} - M_0}{M_0} \quad (3.15)$$

3.5.4 Determinação da eficiência de recobrimento e da cinética de crescimento da partícula

Kucharski e Kmiéc (1988) definiram a eficiência do processo de recobrimento (η) como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa de sólidos adicionada ao leito. Esta definição foi utilizada, também, por outros pesquisadores ao longo do tempo, como Rocha (1992), Oliveira (2002), Donida (2004), Marques (2007), Almeida e Rocha (2008), Rosa (2010) entre outros. Para avaliar a eficiência do recobrimento a partir do crescimento experimental é adotada a razão entre o crescimento experimental e o crescimento teórico (Equação 3.16). O crescimento teórico considera que toda a massa de sólidos atomizada adere às partículas, não havendo perdas nas paredes do leito e também por elutriação (Equação 3.17).

$$\eta = \frac{\delta_{\text{exp}}}{\delta_{\text{teorico}}} \quad (3.16)$$

$$\delta_{\text{teorico}} = \frac{Q_{\text{susp}} \cdot \rho_{\text{susp}} \cdot t \cdot C_s}{M_0} \quad (3.17)$$

Para determinar a cinética de crescimento das partículas, é empregado um modelo que relaciona o balanço de massa de sólidos no leito e a definição de eficiência do processo, Equação (3.18).

$$\frac{M_f}{M_0} = 1 + \frac{\eta W_s t C_s}{M_0} \quad (3.18)$$

Considerando a massa total de partículas como o número de partículas vezes a massa média de uma partícula (Equação 3.19) e substituindo na Equação (3.18), obtém-se a Equação (3.20).

$$M_i = n_p \overline{M_{p,i}} \quad (3.19)$$

$$\frac{\overline{M_{p,f}}}{\overline{M_{p,0}}} = 1 + \frac{\eta W_s t C_s}{M_0} \quad (3.20)$$

Para cada instante i do processo:

$$\frac{\overline{M_{p,i}}}{\overline{M_{p,0}}} = 1 + \frac{\eta_i W_s t_i C_s}{M_0} \quad (3.21)$$

Considerando a eficiência do processo constante, a Equação (3.21), é escrita como:

$$\frac{\overline{M_{p,i}}}{\overline{M_{p,0}}} = 1 + K_1 t_i \quad (3.22)$$

onde: K_1 é o coeficiente de crescimento linear da partícula.

$$K_1 = \frac{\eta W_s C_s}{M_0} \quad (3.23)$$

Para o modelo proposto, admitem-se as seguintes hipóteses: não ocorre quebra das partículas durante o processo, o número de partículas é constante e, como já dito acima, a eficiência é constante.

3.5.5 Avaliação da qualidade do recobrimento

A avaliação da qualidade do recobrimento foi realizada de forma a se verificar a formação, uniformidade e qualidade do filme de revestimento formado sobre as superfícies sólidas (partículas de vidro e ABS[®]). Imagens das partículas em três estágios distintos de recobrimento foram obtidas através de um microscópio óptico, Microscópio Stereozoom da Cole Parmer[®], ampliação de 15 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das partículas de vidro e ABS[®]

Partículas arredondadas de vidro foram escolhidas para condução deste trabalho, que, conforme foi justificado, possui alta tensão superficial, acarretando em uma boa receptividade do sólido pelas suspensões (boa molhabilidade), resultando em boa adesão no processo de recobrimento (VIEIRA *et alli*, 2004; ROCHA *et alli*, 2009).

A faixa de tamanho das partículas foi fixada em 1,68 - 2 mm, sendo tal escolha baseada no trabalho de Paulo Filho (2005), que utilizou partículas de vidro polidispersas com diâmetro médio de 1,92 mm no mesmo equipamento, e na disponibilidade de material. Ao reduzir a faixa granulométrica das partículas, teve-se como objetivo diminuir a interferência do tamanho e da geometria das mesmas na eficiência do processo e, conseqüentemente, nas correlações com a molhabilidade e forças de adesão. As esferas de vidro foram caracterizadas como sendo do grupo D de Geldart, o que indica a aplicabilidade em leito de jorro.

Partículas de ABS[®] foram utilizadas no processo de recobrimento com o intuito de aprimorar o estudo em termos de energia de superfície, verificando-se os efeitos nos parâmetros de molhabilidade e adesão e no processo. Como já mencionado, os valores das propriedades físicas foram obtidos do trabalho de Marques (2007). A Tabela 4.1 apresenta a caracterização física dos materiais.

Tabela 4.1: Características físicas das partículas.

Material	Vidro	ABS [®]
Forma	Esférica	Esférica
d_p (mm)	1,84	2,90
Φ	$0,905 \pm 0,053$	$0,77 \pm 0,06$
ρ_{ap} (Kg/m ³)	2496,1	1013,6
ρ_{bulk} (Kg/m ³)	$1638,7 \pm 6,0$	$661,2 \pm 6,3$
ρ_{real} (Kg/m ³)	$2496,1 \pm 1,1$	$1022,1 \pm 0,8$
γ_{sv} (N/m) x 10 ³	85	34
ε (%)	0	0,83
ε_{lf} (%)	34,3	53,3

4.2 Caracterização das suspensões de recobrimento

Foram utilizadas cinco suspensões poliméricas aquosas, cujas formulações implicaram em variações das propriedades: densidade, concentração de sólidos, tensão superficial, reologia e viscosidade aparente. A Tabela 4.2 apresenta as características físicas das suspensões empregadas nos ensaios de recobrimento.

As suspensões 1 e 2 se diferenciam, basicamente, em relação à concentração de hidroxietilcelulose e talco neutro. Tais componentes estão presentes em maior concentração na formulação 1, acarretando em maiores valores de concentração de sólidos (aproximadamente 44% a mais), e viscosidade aparente (aproximadamente 55% a mais).

As suspensões 1 e 4 apresentam formulação semelhante, se diferenciando quanto à concentração de hidroxietilcelulose e Tween 80[®], o que provocou diferença nos valores

de tensão superficial e viscosidade aparente. Na formulação da suspensão 4 a concentração de HEC foi 36% maior, como consequência, obteve-se maior viscosidade aparente (aproximadamente 68% a mais), porém, não houve variação significativa da concentração de sólidos. Nesta suspensão, não foi utilizado o surfactante Tween 80[®], responsável pela diminuição da tensão superficial, levando a um maior valor de tensão superficial (aproximadamente 15% maior).

Tabela 4.2: Características físicas das suspensões poliméricas aquosas.

Suspensões	1	2	3	4	5
ρ_{susp} (Kg/m ³)	1036,7±0,4	1021,9±0,4	1016,5±4,1	1049,8±0,7	996,3±11,6
C_s (Kg/Kg)	0,0981±0,0011	0,0547±0,0002	0,1421±0,0021	0,1064±0,0017	0,1551±0,0075
γ_{lv} (mN/m)	44,2±0,3	41,2±0,4	38,0±0,2	52,4±0,2	43,7±0,8
n	0,88±0,01	0,99±0,005	0,86±0,004	0,96±0,003	1,1239
m (Ns ⁿ /m ²)	0,060±0,001	0,019±0,001	0,012±0,001	0,137±0,002	0,0006
μ_{ap} (Kg/ms)	0,042±0,002	0,019±0,001	0,006±0,001	0,133±0,008	0,0018±0,0002

n = índice de comportamento; m = índice de consistência; μ_{ap} = viscosidade aparente.

Nas formulações 3 e 5, utilizou-se o surfactante estearato de magnésio e o plastificante trietil citrato e, em substituição ao HEC, os copolímeros Eudragit L30-D55[®] e Eudragit FS 30D[®], respectivamente. Devido às altas concentrações destes copolímeros, tais suspensões apresentaram as maiores concentrações de sólidos. Entretanto, devido à natureza dos Eudragit[®], os valores de viscosidade aparente foram os menores, quando comparados com as demais formulações.

Analisando a suspensão 5, constatou-se que a maior concentração de talco neutro, a maior concentração de copolímero e a ausência de PEG resultou na maior concentração de sólidos e menor viscosidade aparente, dentre todas.

De forma geral, a suspensão 3 apresentou o menor valor de tensão superficial e a suspensão 4, o maior. A formulação da suspensão 2 resultou na menor concentração de sólidos e da suspensão 4 no maior valor de viscosidade aparente.

Os parâmetros reológicos, índices de comportamento (n) e consistência (m), foram obtidos a partir da regressão linear das curvas pseudo-reológicas. As Figuras 4.1 a 4.5 apresentam os resultados do comportamento reológico para cada suspensão polimérica.

A partir das curvas pseudo-reológicas, conclui-se que as suspensões 1, 2, 3 e 4 apresentaram comportamento de um fluido não newtoniano do tipo pseudo-plástico, $n < 1$.

Esse resultado está de acordo com os obtidos em outros trabalhos da literatura que utilizaram formulações similares envolvendo os mesmos polímeros (DONIDA, 2004; ROCHA *et alli*, 2009; ROSA, 2010). É importante salientar também a reprodutibilidade dos resultados dos 2 ensaios experimentais conduzidos para a caracterização reológica das suspensões, indicando a boa qualidade dos dados.

A suspensão 5 apresentou comportamento de fluido não newtoniano, porém, do tipo dilatante, $n > 1$. Não foram encontrados dados sobre a reologia de formulação semelhante para comparação. Também não foi possível efetuar a réplica do ensaio nesse caso, devido à indisponibilidade do polímero Eudragit FS 30D[®], principal componente da fórmula.

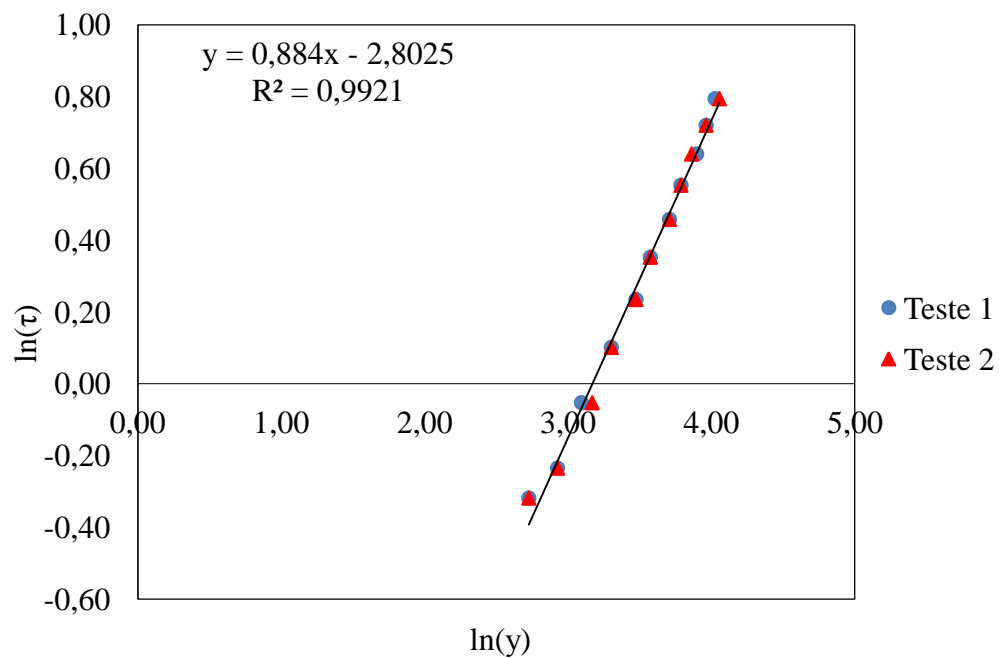


Figura 4.1: Curva pseudo-reológica da suspensão 1 (laranja), $T = 21^\circ\text{C}$.

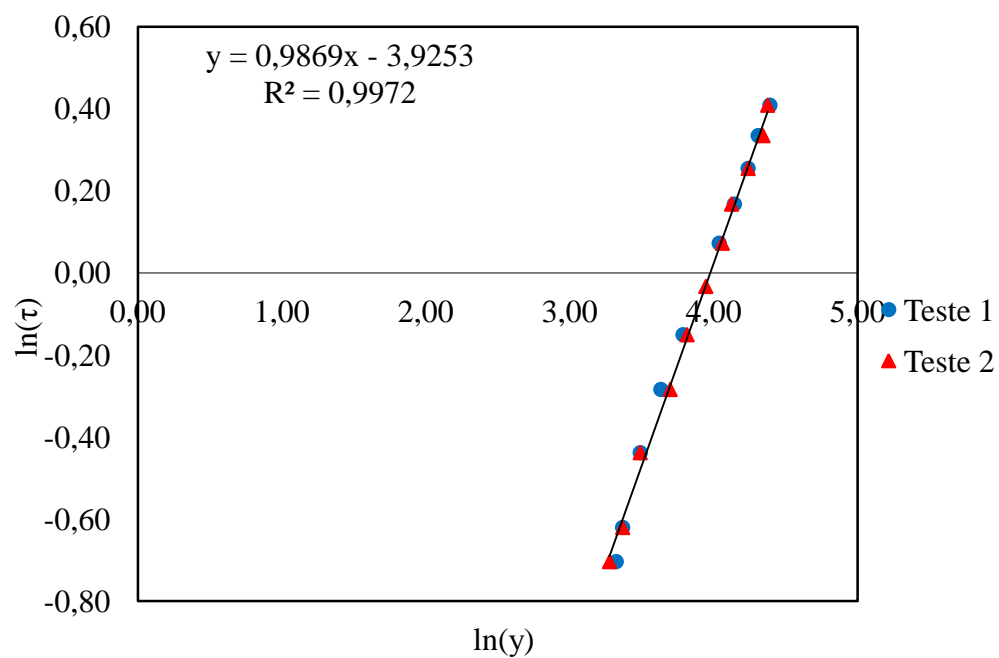


Figura 4.2: Curva pseudo-reológica da suspensão 2 (verde), $T = 25^\circ\text{C}$.

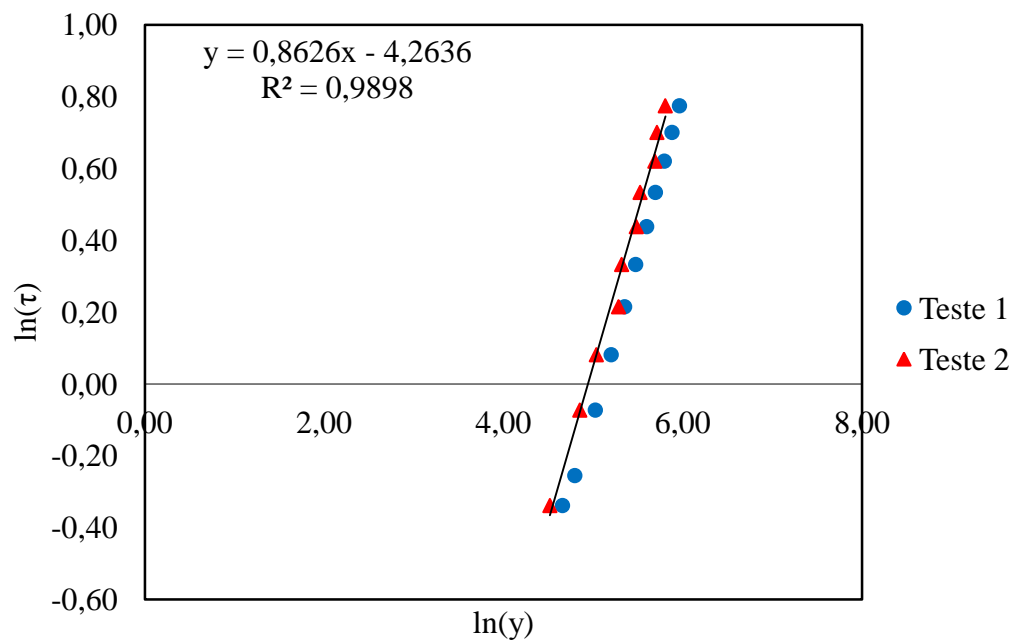


Figura 4.3: Curva pseudo-reológica da suspensão 3 (rosa), $T = 23^\circ\text{C}$ (teste 1) e $T = 20^\circ\text{C}$ (teste 2).

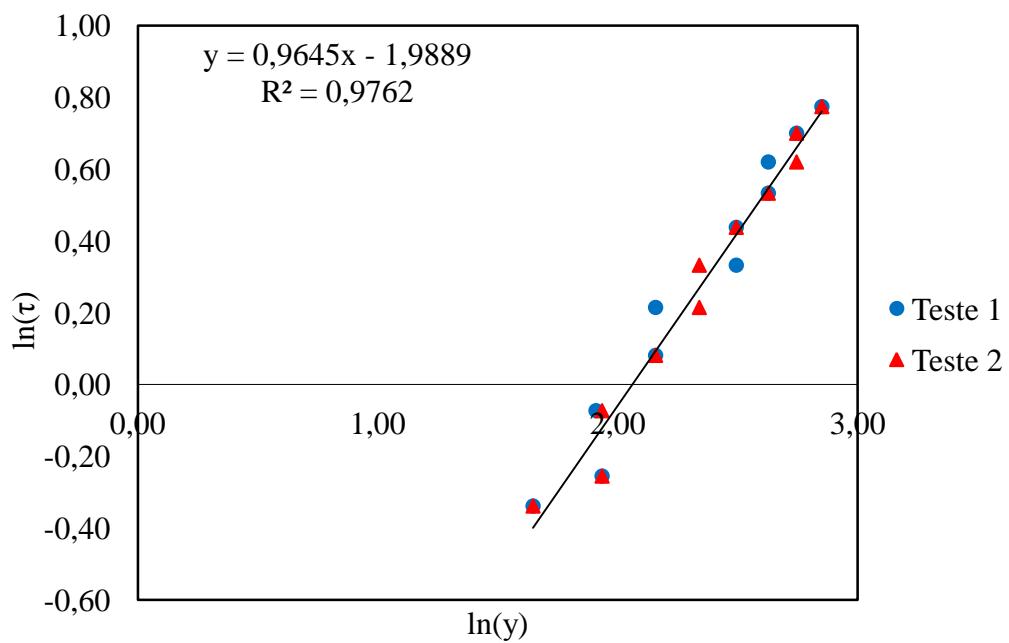


Figura 4.4: Curva pseudo-reológica da suspensão 4 (roxa), $T = 22^\circ\text{C}$.

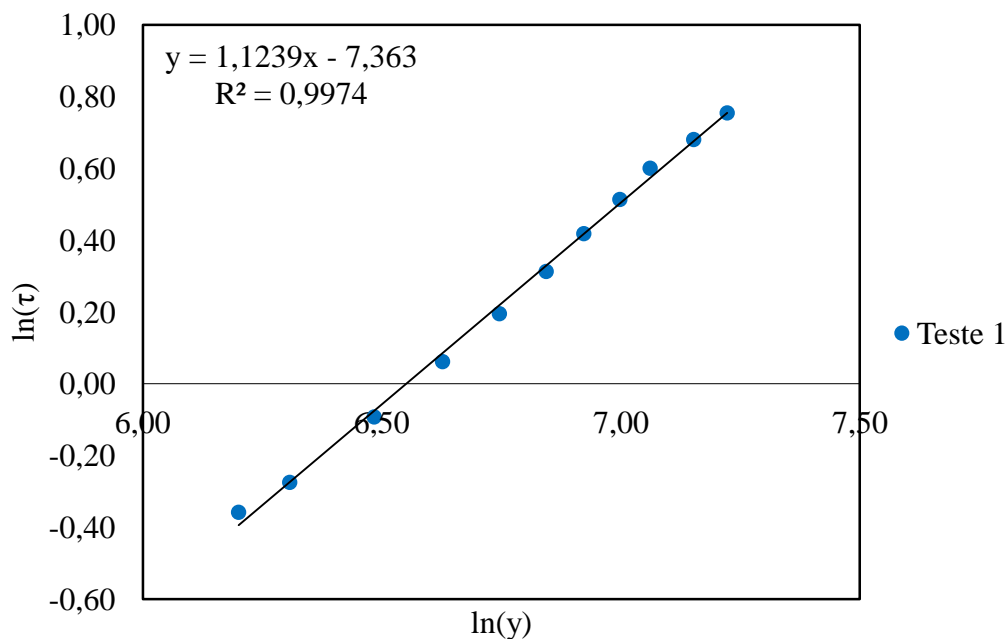


Figura 4.5: Curva pseudo-reológica da suspensão 5 (amarelo), $T=22^\circ\text{C}$.

4.3 Estudo fluidodinâmico

4.3.1 Estudo fluidodinâmico para as esferas de vidro

Gráficos de queda de pressão (ΔP) em função da vazão mássica de ar de jorro (W_{ar}) foram construídos com o propósito de determinar os parâmetros fluidodinâmicos (velocidade de jorro mínimo, queda de pressão máxima do leito e queda de pressão de jorro estável) e operacionais para o processo de recobrimento, com a finalidade de operar em regime fluidodinâmico estável. O estudo foi conduzido sem ar de atomização sobre o leito, e as cargas de sólido foram de 3 Kg, 2,5 Kg, 2 Kg, 1,5 Kg e 1 Kg. As Figuras 4.6 a 4.10 apresentam os gráficos de queda de pressão do leito versus vazão mássica de ar de jorro.

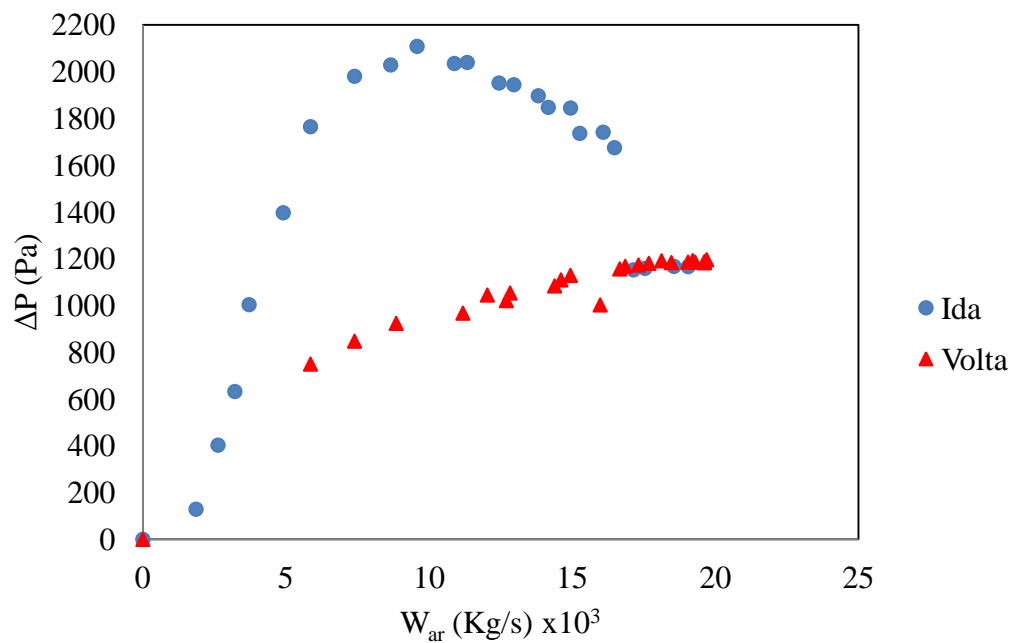


Figura 4.6: Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 3,0 Kg.

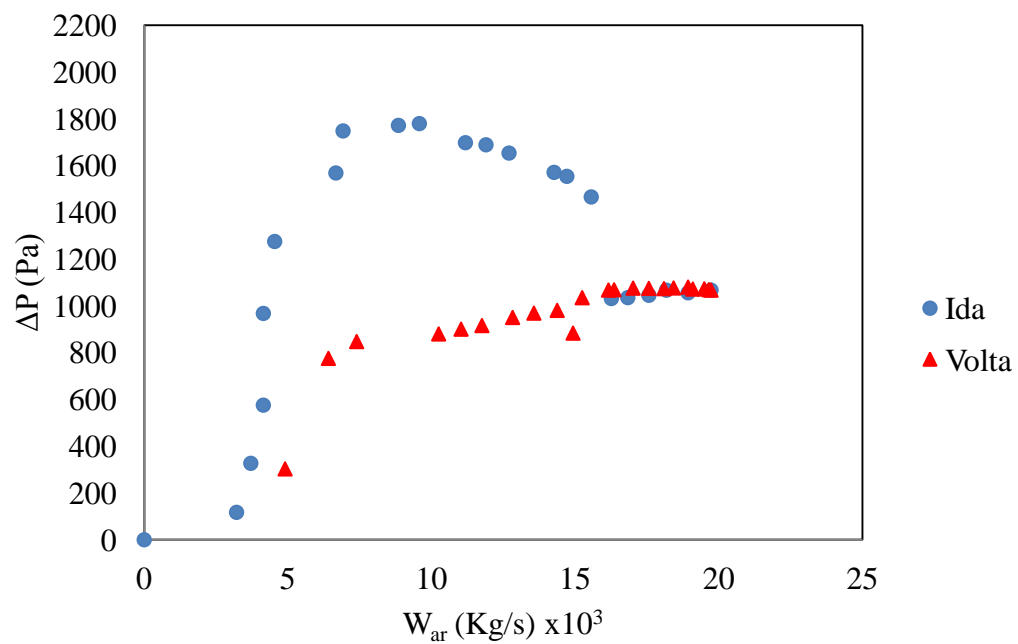


Figura 4.7: Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 2,5 Kg.

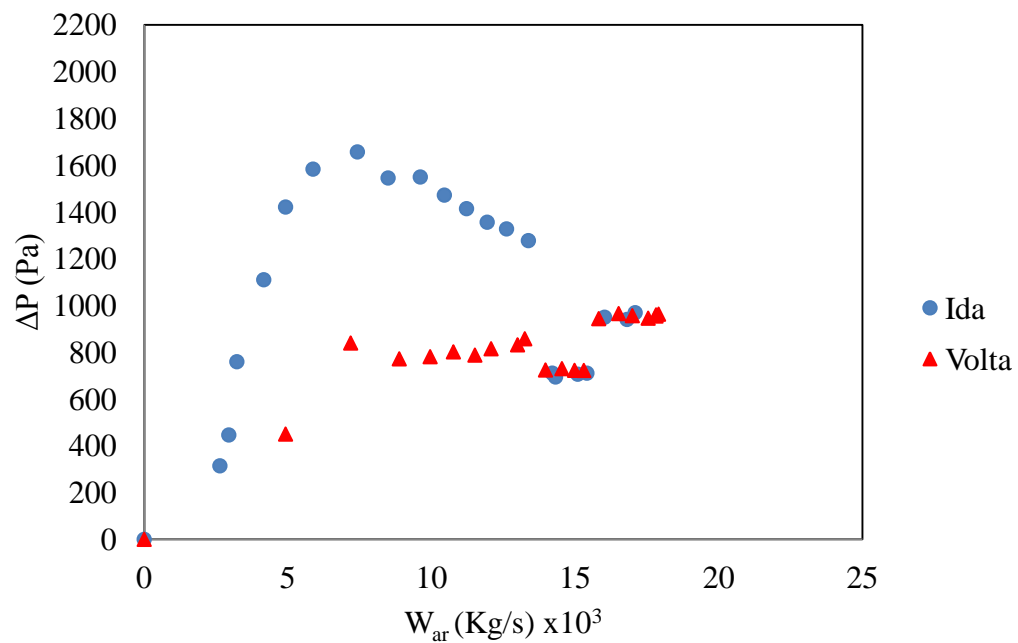


Figura 4.8: Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 2,0 Kg.

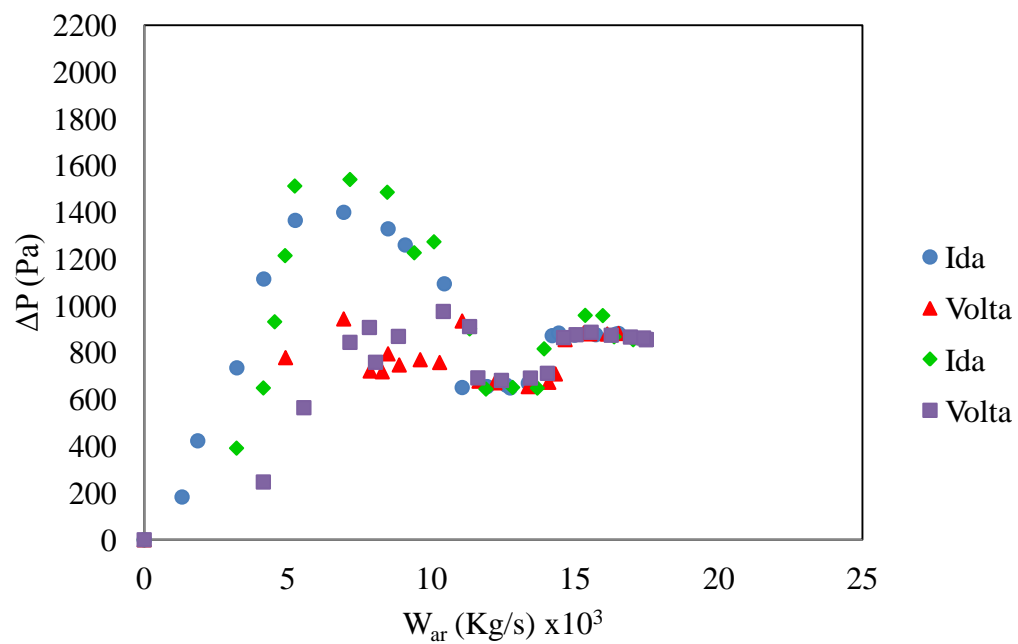


Figura 4.9: Curvas fluidodinâmicas do leito de partículas de vidro, com carga de 1,5 Kg.

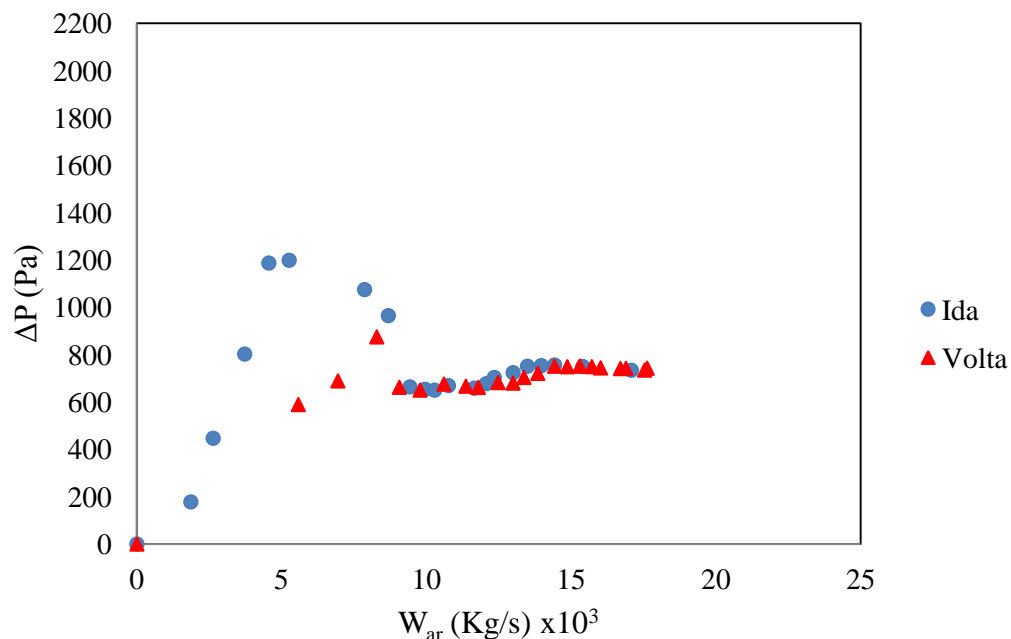


Figura 4.10: Curva fluidodinâmica do leito de partículas de vidro, com carga de 1,0 Kg.

Analisando as Figuras 4.6 a 4.10 é possível constatar que as curvas fluidodinâmicas possuem perfis típicos de leito de jorro (MATHUR e EPSTEN, 1974). A partir das curvas de vazão crescente (ida), a queda de pressão máxima do leito pode ser identificada para cada carga de partículas. A vazão mássica de jorro mínimo e a queda de pressão de jorro estável foram obtidas das curvas de vazão decrescente (volta).

Para cargas de 3 e 2 Kg, foram obtidos valores de queda de pressão máxima (ΔP_M) de 2.039,25 e 1.656,71 Pa, e vazões de jorro mínimo (W_{jm}) iguais a $15,97 \times 10^{-3}$ e $13,96 \times 10^{-3}$ Kg/s, respectivamente. Analisando as mesmas cargas de leito, porém, trabalhando com partículas de vidro polidispersas e com altura da base cônica de 13 cm, Paulo Filho (2005), obteve valores de ΔP_M de 4.022 e 2.718 Pa e W_{jm} de $13,5 \times 10^{-3}$ e $11,5 \times 10^{-3}$ Kg/s, respectivamente. A diferença dos valores dos parâmetros fluidodinâmicos é um indicativo da influência da distribuição de tamanhos das partículas e do efeito geométrico da altura e ângulo do cone do leito. Porém, verifica-se que os valores são da mesma ordem de grandeza.

O regime fluidodinâmico leito de jorro rápido, caracterizado por alta velocidade de ar de jorro (acima de $1,7 U_{jm}$) e em leitos com altura inicial (H_0) de aproximadamente $2D_i$ (MARKOWSKI e KAMINSKI, 1983), foi observado no estudo fluidodinâmico das cargas de 2, 1,5 e 1 Kg. Após o início do regime de jorro estável, a queda de pressão permaneceu constante com o aumento da velocidade do ar até um limite, a partir do qual com o aumento da velocidade do ar de jorro ocorreu grande instabilidade na fonte e rápido aumento na queda de pressão. Em seguida, a partir deste ponto o sistema estabilizou-se novamente com o aumento da velocidade do ar, Figuras 4.8 a 4.10.

A carga de leito escolhida para o processo de recobrimento foi de 1,5 Kg, baseada na boa fluidodinâmica, boa circulação das partículas no leito e por apresentar uma faixa de regime de jorro estável e jorro rápido, faixa em que se pode efetuar o recobrimento (entre 11×10^{-3} e 15×10^{-3} kg/s). Visualmente, esta carga apresentou fonte estável e não diluída para uma ampla faixa de vazão mássica de ar de jorro. A Figura 4.9 apresenta também os dados em duplicata, onde se observa a reprodutibilidade dos resultados, W_{jm} $11,61 \times 10^{-3}$ e $11,65 \times 10^{-3}$ Kg/s (diferença relativa igual a 0,34 % entre os valores) e ΔP_M de 1.400 e 1.540 Pa (diferença relativa igual a 9 % entre os valores).

A Tabela 4.3 apresenta os valores de U_{jm} , ΔP_M e ΔP_S , obtidos experimentalmente e por correlações empíricas e semi-empíricas, e os respectivos erros relativos. Para a velocidade de jorro mínimo, a correlação de Mathur e Gishler (1955), apresentou desvios inferiores a 15%, indicando um bom ajuste aos dados experimentais. A correlação de San Jose *et al.* (1995), para queda de pressão máxima, foi a que melhor ajustou os dados, apresentando desvios inferiores a 20%. A correlação de Pallai e Németh (1969), para queda de pressão de jorro estável, ajustou-se bem apenas para as cargas de 3 Kg, 2,5 Kg e 1 Kg apresentando desvios inferiores a 10%.

Tabela 4.3: Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente e por correlações.

Carga de leito (Kg)	3	2,5	2	1,5	1
Ho (cm)	10	9	8	7	5,6
U_{jm} (m/s) exp.	0,44	0,40	0,37	0,31	0,24
U_{jm} (m/s) eq. (2.1)	0,37	0,35	0,33	0,31	0,28
Erro relativo (%)	14,92	12,49	11,11	0,38	14,76
U_{jm} (m/s) eq. (2.2)	0,46	0,44	0,41	0,39	0,34
Erro relativo (%)	5,70	8,66	10,40	23,64	42,38
ΔP_M (Pa) exp.	2039,25	1779,50	1656,71	1400,16	1198,90
ΔP_M (Pa) eq. (2.3)	1615,36	1453,82	1292,29	1130,75	904,60
Erro relativo (%)	20,79	18,30	22,00	19,24	24,55
ΔP_M (Pa) eq. (2.5)	1704,64	1553,03	1428,49	1390,70	1413,98
Erro relativo (%)	16,40	12,72	13,77	0,675	17,93
ΔP_S (Pa) exp.	1181,75	1068,00	724,50	676,80	668,00
ΔP_S (Pa) eq. (2.4)	1288,25	1159,42	1030,60	901,77	721,42
Erro relativo (%)	9,01	8,56	42,25	33,24	8,00

Nota-se, portanto, ajustes razoáveis dos parâmetros fluidodinâmicos dependendo da equação aplicada e das condições experimentais estarem dentro da faixa coberta pelas equações. Salientando que a obtenção experimental desses parâmetros é indicada sempre que possível, por apresentar maior confiabilidade.

A influência da pressão de atomização na fluidodinâmica (queda de pressão de jorro estável e velocidade de jorro mínima) foi avaliada para carga de leito de 1,5 Kg. As

pressões de atomização analisadas foram 5, 10, 15 e 20 psig e as curvas fluidodinâmicas geradas são apresentadas na Figura 4.11.

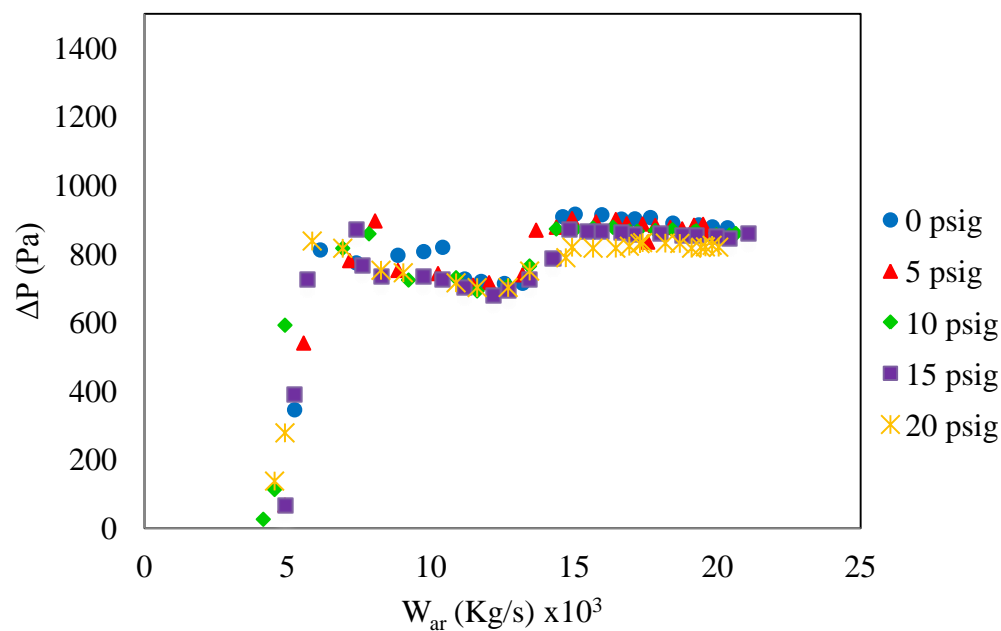


Figura 4.11: Curva fluidodinâmica para vazões decrescentes, com e sem ar de atomização.

Observou-se que as pressões de atomização, na faixa utilizada, não influenciaram significativamente a queda de pressão de jorro estável. Para a pressão de atomização de 20 psig, verificou-se, visualmente, grande turbulência no sistema (fonte instável, cujas partículas eram arremessadas contra a parede do leito). De forma geral, a velocidade de jorro mínimo diminuiu com a injeção de ar pressurizado sobre o leito, e visualmente constatarem-se melhorias no sistema fluidodinâmico. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de velocidade de jorro mínimo para as pressões de atomização aplicadas.

Tabela 4.4: U_{jm} para diferentes pressões de atomização, carga de 1,5 Kg.

Pressão de atomização (psig)	U_{jm} (m/s)
0	0,313
5	0,239
10	0,249
15	0,206
20	0,223

Verifica-se que houve diminuição da velocidade de jorro mínimo em relação ao leito sem a injeção de ar pressurizado e que os valores foram praticamente os mesmos para a faixa de pressões aplicadas. A pressão de atomização utilizada nos processos de recobrimento foi de 10 psig, sendo tal escolha baseada nos resultados obtidos em testes preliminares, como boa circulação das partículas no leito, não formação de aglomerados e formação de fonte estável e não diluída para uma ampla faixa de vazões de ar de jorro.

A Tabela 4.5 mostra as condições de processo escolhidas para condução dos experimentos de recobrimento. A vazão da suspensão foi aferida para todas as suspensões.

Tabela 4.5: Condições operacionais dos processos de recobrimento para o vidro.

Velocidade do ar de jorro (m/s)	0,382 ($U/U_{jm}=1,53$)
Pressão de atomização (psig)	10
Temperatura do ar de jorro ($^{\circ}\text{C}$)	60
Vazão da suspensão (mL/min)	4
Tempo de processo (min)	120
Altura do leito (cm)	7
Altura do bico atomizador (cm)	10

A velocidade do ar de jorro e pressão de atomização foram baseadas na análise dinâmica, e as outras condições foram baseadas em trabalhos anteriores (DONIDA, 2004; PAULO FILHO, 2005) e testes preliminares. O tempo de processo foi determinado com base nos testes preliminares, visando à obtenção de cobertura completa da partícula por mais de uma camada de recobrimento.

4.3.2 Estudo fluidodinâmico para as partículas de ABS[®]

A análise fluidodinâmica das partículas de ABS[®] foi conduzida sem ar de atomização sobre o leito, e com carga de sólido de 0,35 Kg (menor carga, devido à baixa densidade do material). Testes preliminares demonstraram que cargas maiores do que a empregada apresentaram baixas velocidades de circulação das partículas para uma ampla faixa de vazão de ar, o que impede a manutenção do regime fluidodinâmico estável durante o processo de recobrimento. Em contrapartida, cargas menores, comprometeram o processo devido à amostragem para avaliação da cinética de crescimento e eficiência do processo. A Figura 4.12 apresenta o gráfico de queda de pressão do leito versus vazão mássica de ar de jorro em duplicata.

Para avaliar a influência da pressão de atomização na fluidodinâmica das partículas (massa= 0,35 Kg, U_{jm} = 0,21 m/s, altura do bico atomizador= 10 cm e altura do leito= 5 cm), foram construídas curvas de vazão decrescente de ar com pressões de atomização de 5 e 10 psig, Figura 4.13. Pressões de atomização superiores a 10 psig provocaram grande instabilidade no leito sendo, portanto, descartadas do estudo. Observou-se que as pressões de atomização não influenciaram significativamente a velocidade de jorro mínimo. Para os valores de pressão de jorro estável, constatou-se ligeira diminuição (na faixa de 13%). De forma geral, a aplicação destas pressões de atomização contribuiu para a manutenção fluidodinâmica do leito e melhorou, visivelmente, a estabilidade de fonte. A partir de testes preliminares, pressão de atomização de 10 psig foi escolhida para a condução dos ensaios de recobrimento devido à boa qualidade dinâmica do regime de jorro estável com diminuição da queda de pressão no leito.

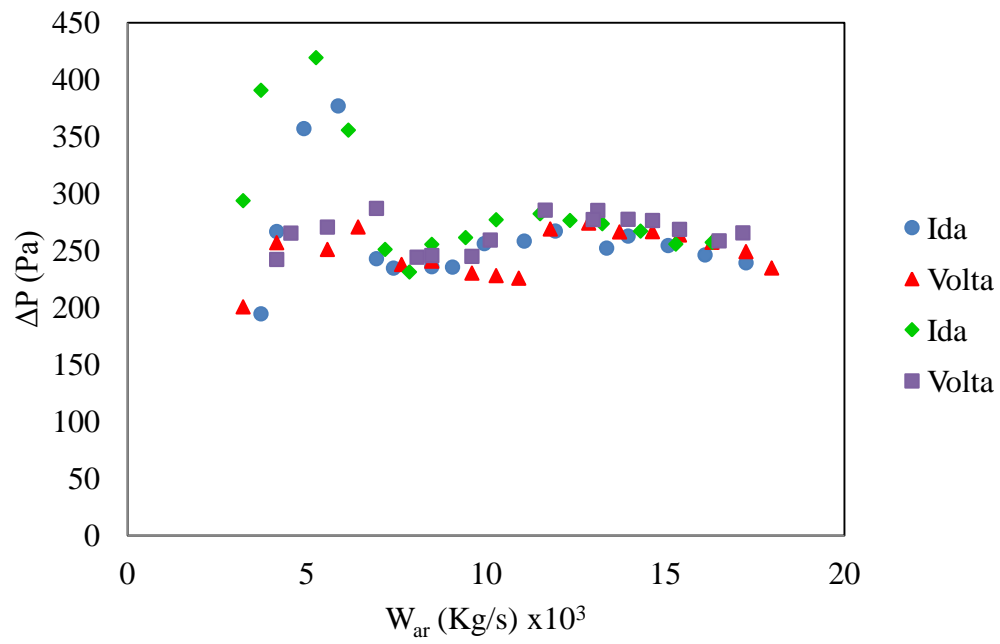


Figura 4.12: Curvas fluidodinâmicas do leito de partículas de ABS®, com carga de 0,35 Kg.

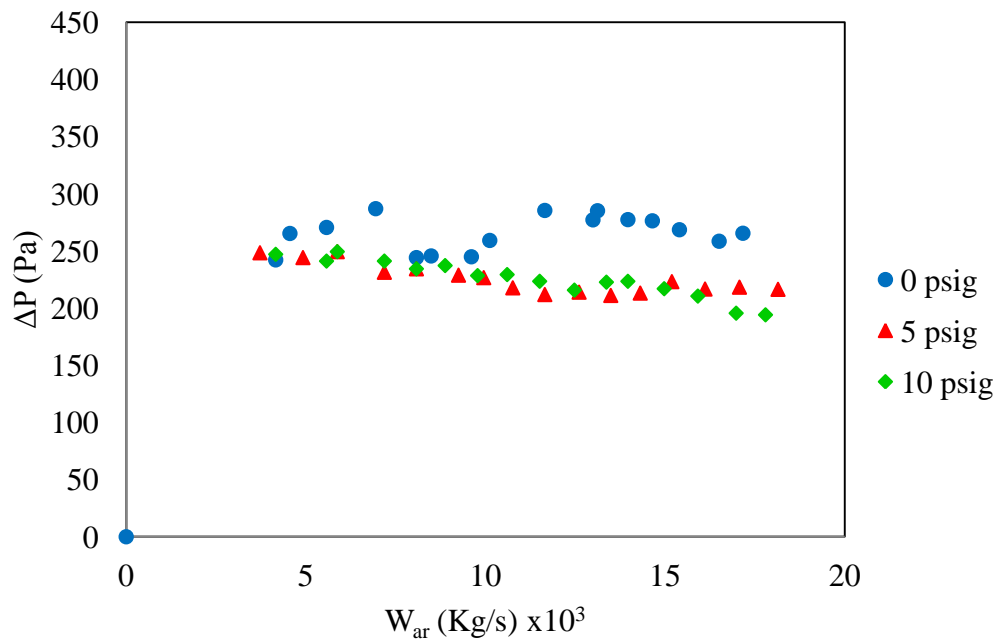


Figura 4.13: Curva fluidodinâmica para vazões decrescentes, com e sem ar de atomização.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros operacionais empregados no processo de recobrimento das partículas de ABS[®]. O tempo de processo, visando a obtenção de partículas completamente recobertas, variou conforme a suspensão utilizada (70 min e 60 min para as suspensões 2 e 4, respectivamente). A vazão da suspensão foi aferida para estas suspensões.

Tabela 4.6: Condições operacionais dos processos de recobrimento para o ABS[®].

Velocidade do ar de jorro (m/s)	0,350 ($U/U_{jm}=1,69$)
Pressão de atomização (psig)	10
Temperatura do ar de jorro (°C)	60
Vazão da suspensão (ml/min)	4
Tempo de processo (min)	Dependente da suspensão
Altura do leito (cm)	5
Altura do bico atomizador (cm)	10

4.4 Caracterização dos sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão

4.4.1 Resultados obtidos para o vidro

Para os sistemas estudados, os parâmetros de molhabilidade e força de adesão foram caracterizados pelo ângulo de contato e tensão superficial da suspensão. Na caracterização do sistema sólido-suspensão e filme-suspensão, empregaram-se placas de vidro pela necessidade de se utilizar superfícies planas para medidas de ângulo de contato no goniômetro descrito no item 3.3.1. Devido à alta energia superficial do vidro, resultando em alta receptividade ao líquido, o mesmo exerceu grande influência sobre o sistema, obtendo-se, assim, baixos valores de ângulo de contato (Tabela 4.7).

Para a caracterização do sistema filme-suspensão, cujo objetivo foi verificar a influência das características de molhabilidade e adesão após a formação da primeira camada de recobrimento, duas metodologias (A e B) foram testadas (ver Capítulo 3, item 3.3.3), produzindo conjuntos sólido/películas com diferentes espessuras. Pelo método A o filme formado sobre a placa de vidro é bem fino e pelo método B, o filme é mais espesso, simulando o recobrimento por sucessivas camadas. A Tabela 4.7 apresenta os valores de ângulo de contato para os sistemas sólido-suspensão, filme A-suspensão e filme B-suspensão. As Figuras 4.14 e 4.15 mostram as placas recobertas pelos filmes formados com as suspensões 4 e 1 – (método A) e suspensões 2 e 4 - (método B).

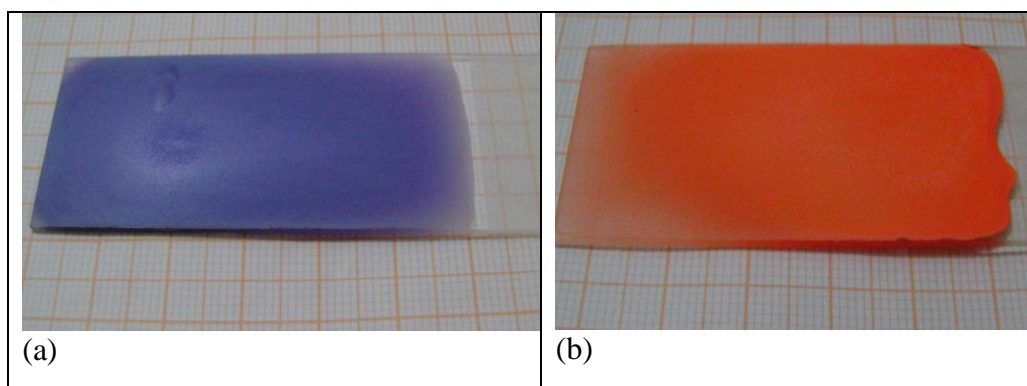


Figura 4.14: Placas de vidro recobertas com as suspensões 4 (a) e 1 (b), método A.

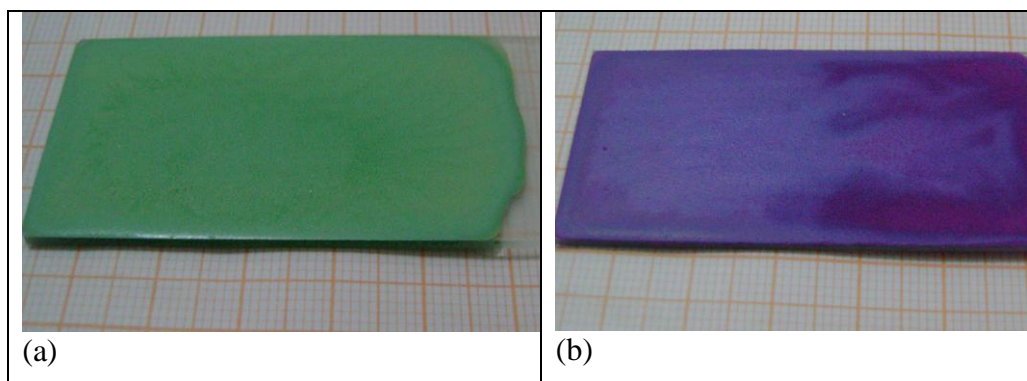


Figura 4.15: Placas de vidro recobertas com as suspensões 2 (a) e 4 (b), método B.

Tabela 4.7: Valores de ângulo de contato ($^{\circ}$) para os sistemas sólido-suspensão, filme A-suspensão e filme B-suspensão.

Suspensão	Vidro-suspensão	Filme A-suspensão	Filme B-suspensão
1	33,9 \pm 4,1	36,66 \pm 2,34	47,16 \pm 2,69
2	32,0 \pm 4,2	39,29 \pm 1,01	48,93 \pm 1,92
3	25,3 \pm 1,6	-	-
4	31,8 \pm 1,4	51,33 \pm 3,16	62,16 \pm 2,22
5	29,6 \pm 1,4	40,45 \pm 1,75	-

Analizando os valores de ângulo de contato para o sistema vidro-suspensão, observou-se pequena variação entre as diferentes suspensões estudadas (ângulo de contato médio= 30,52 $^{\circ}$ e desvio médio= 2,45). Pode-se atribuir tal fato à alta energia superficial do vidro que atenuou o efeito das características das mesmas. A suspensão 3 apresentou o menor valor de ângulo de contato, devido à sua menor tensão superficial decorrente da alta concentração do surfactante estearato de magnésio, além do talco e copolímero empregados em sua formulação.

Para as formulações 3 e 5 obteve-se superfícies rugosas dos filmes gerados, o que impossibilitou a mensuração do ângulo de contato para os sistemas filme A – suspensão (suspensão 3) e filme B-suspensão (suspensões 3 e 5). Analisando as formulações dessas suspensões, inferiu-se que a presença do surfactante estearato de magnésio prejudicou a obtenção de filmes lisos.

Analizando os valores estimados para o sistema filme A-suspensão, cuja película formada apresentou menor espessura quando comparada com o sistema B, observou-se aumento do ângulo de contato para todas as suspensões testadas, 1, 2, 4 e 5, indicando que a interação sólido-suspensão é mais forte do que a interação filme-suspensão, esta última dependente das características físicas da suspensão. Constatou-se também aumento mais expressivo do ângulo de contato para a suspensão 4 (aproximadamente 61% para o sistema filme A-suspensão, 95 % para o sistema filme B-suspensão e 21 % entre os sistemas filme A-suspensão e filme B-suspensão). Pode-se justificar tal comportamento devido à

composição desta suspensão, cuja formulação não incluiu os surfactantes estearato de magnésio e Tween 80[®], resultando em menor molhabilidade filme-suspensão. Para o sistema filme B-suspensão, também se observou aumento do ângulo de contato para as suspensões 1, 2 e 4. Isto é um indicativo de que as forças de interação de superfície diminuem conforme aumenta a espessura do filme. Na Figura 4.16 é apresentada a comparação do ângulo de contato para os três sistemas estudados.

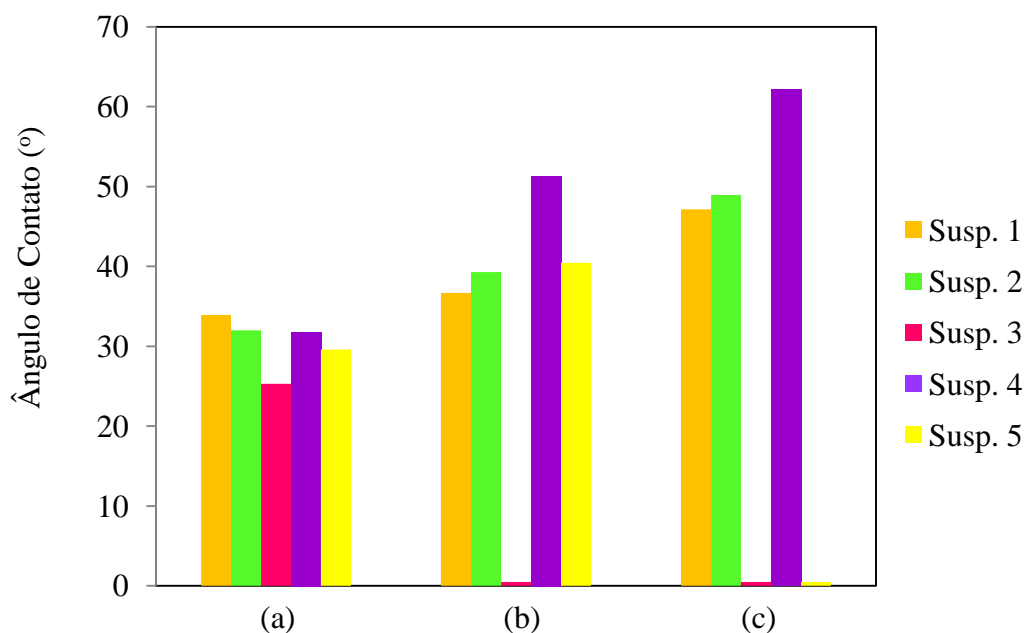


Figura 4.16: Comparação do ângulo de contato para os sistemas: (a) vidro-suspensão; (b) filme A-suspensão; (c) filme B-suspensão.

Com o aumento da espessura do filme a influência da energia superficial do sólido diminui, acentuando-se as interações filme-suspensão. Neste caso, o filme se torna a fase sólida referencial com energia de superfície específica. Como o ângulo de contato é inversamente proporcional a esta energia, constatou-se que a mesma é menor para o filme do que para o vidro.

Apesar de serem constatados aumentos do ângulo de contato com a formação dos filmes sobre a partícula sólida, vale a pena salientar que todos os valores de ângulo de contato se mantiveram bem abaixo de 90°, que é o limite para boa molhabilidade do sólido pelo líquido. Além disso, de acordo com Vieira *et alli* (2004), o sistema apresenta condições para recobrimento por camadas sempre que o ângulo de contato superfície sólida-suspensão for menor que 70°, o que foi verificado em todos os casos da Tabela 4.6. Para sistemas com ângulos de contato maiores que 80°, a tendência é que ocorra a secagem da suspensão, favorecida pelo atrito no leito e pela baixa adesão (VIEIRA *et alli*, 2004; ROCHA *et alli*, 2009).

Relacionando a tensão superficial da suspensão e o ângulo de contato é possível estimar a força de adesão das suspensões sobre os sistemas estudados, que são, entretanto, representações do produto do processo de recobrimento. A força de adesão da suspensão sobre as partículas é quantificada através do trabalho de adesão, Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Trabalho de adesão para os sistemas sólido-suspensão, filme A-suspensão e filme B-suspensão.

Suspensão	Trabalho de adesão (N/m)x10 ³		
	Sólido-suspensão	Filme A-suspensão	Filme B-suspensão
1	80,9	79,7	74,3
2	76,1	73,0	68,2
3	72,2	-	-
4	96,9	85,1	76,8
5	81,6	76,9	-

Segundo Neumann e Good (1979), altos valores de trabalho de adesão indicam boa receptividade do líquido pelo sólido, enquanto valores baixos indicam baixo molhamento e, conseqüentemente, pobre adesão. Partindo deste princípio, observou-se que a formação do filme sobre o sólido não alterou expressivamente os valores de trabalho de

adesão para as suspensões 1, 2 e 5 (filme A-suspensão), respectivamente 1,4 %, 4,0 % e 5,7 % de variação. Esse comportamento sugere que as interações sólido-suspensão e filme A-suspensão se mantêm relativamente constantes durante o processo de recobrimento (formação da primeira camada). Para a suspensão 4, o trabalho de adesão diminuiu aproximadamente 12% com a formação do filme de fina camada e aproximadamente 20% com a formação do filme espesso, indicando a diminuição da molhabilidade com o aumento da espessura de recobrimento, o que está de acordo com os resultados de ângulos de contato já discutidos.

4.4.2 Resultados obtidos para o ABS[®]

Os parâmetros de molhabilidade e força de adesão do sistema filme de ABS[®]-suspensão-ar, assim como para o vidro, foram caracterizados pelo ângulo de contato e tensão superficial da suspensão. Na caracterização do sistema sólido-suspensão, utilizaram-se filmes de ABS[®] obtidos por fusão de 2 g de material em prensa térmica (Carver AccumStamp – Modelo 3986, marca Fred e Carver Inc. USA).

Devido ao desprendimento filme polimérico-filme de ABS[®], o sistema filme polimérico-suspensão-ar não pôde ser caracterizado. Testes foram conduzidos a fim de evitar o processo de descolamento do filme polimérico, mas, independente da suspensão e da temperatura de secagem empregada, não foi possível impedir o mesmo. Tal fato está relacionado com a natureza da superfície do filme de ABS[®] (superfície lisa, baixa energia superficial) e as propriedades da suspensão após a secagem, onde deixam de existir as pontes líquidas, resultando na diminuição das forças de adesão. Em contrapartida, partículas de ABS[®] submetidas ao processo de recobrimento não apresentaram desprendimento do revestimento, indicando que a rugosidade do material e as condições operacionais prevaleceram no comando da eficiência e qualidade do processo.

Como o ABS[®] possui menor energia superficial, quando comparada ao vidro, a receptividade do líquido pelo sólido é menor, resultando em maiores valores de ângulo de contato e menores valores de trabalho de adesão. A Tabela 4.9 apresenta o comparativo entre o ângulo de contato e trabalho de adesão para o vidro e o ABS[®] com as mesmas suspensões.

Tabela 4.9: Ângulo de contato e trabalho de adesão para os sólidos, vidro e ABS[®].

Suspensão	ABS [®] -suspensão (°)	Vidro-suspensão (°)	W _{ad} ABS [®] (N/m)x10 ³	W _{ad} Vidro (N/m)x10 ³
2	55,28±1,56	32,0±4,2	64,66	76,1
4	62,15±0,80	31,8±1,4	76,8	96,9

Apesar do considerável aumento dos ângulos de contato para os sistemas envolvendo o ABS[®], os mesmos se mantiveram abaixo de 70°, indicando boa molhabilidade e condições para o recobrimento (SOBCZAR e ASTHANA, 2000; VIEIRA *et alli*, 2004; ROCHA *et alli*, 2009).

Observou-se a diminuição dos valores de trabalho de adesão (15,0 e 20,7 % para as suspensões 2 e 4, respectivamente), quando comparadas com o vidro. Como já discutido anteriormente, a diminuição do trabalho de adesão implica na diminuição da molhabilidade e capacidade de adesão, conclui-se, então, como esperado que a aderência na interação ABS[®] - suspensão é menor do que no sistema vidro-suspensão.

4.5 Desempenho do processo: eficiência de recobrimento, crescimento das partículas e cinética de crescimento das partículas

4.5.1. Resultados para o vidro

4.5.1.1 Eficiência do processo

Para determinar a eficiência do processo de recobrimento (η) foi empregada a razão entre o crescimento experimental e o crescimento teórico (Equação 3.16). Na Tabela 4.10 são apresentados os valores de eficiência do processo, em duplicata (1 e 2), das suspensões estudadas.

Tabela 4.10: Desempenho do processo de recobrimento para as partículas de vidro.

Suspensão	η_1 (%)	η_2 (%)	$\bar{\eta}$ (%)	DM (%)
1	74,45	76,61	75,53	1,5
2	87,42	81,53	84,47	3,5
3	63,91	66,37	65,14	1,9
4	82,51	73,18	77,84	6,0
5	64,00	64,47	64,24	0,38

Todos os valores obtidos estão acima de 60%, indicando a boa eficiência do processo. O valor de 60% como limite mínimo para um processo considerado eficiente é referenciado na literatura sobre recobrimento de fármacos (PORTER e HOGAN, 1984). Além disso, dada a complexidade do processo de recobrimento, considera-se a reprodutibilidade da eficiência satisfatória, com desvios médios na faixa de 0,38 a 6,0 %. Relacionando os valores de eficiência com as características das suspensões, a única

evidência é a menor eficiência para as duas suspensões que não utilizaram HEC como polímero base e sim os dois tipos de Eudragit[®] (suspensões 3 e 5). Mesmo tendo apresentado menores valores de ângulo de contato, a eficiência foi menor, e da mesma ordem de grandeza nesses dois casos. Essas duas suspensões, 3 e 5, são também as de maior concentração de sólidos (Tabela 4.2). Assim, a secagem da suspensão antes de atingir as partículas em movimento no leito pode ter comprometido a eficiência pela maior perda de material por elutriação. Verificou-se também perdas da suspensão na parede do leito.

Comparando os resultados de eficiência do processo para as suspensões 1, 2 e 4, verifica-se que independente da tensão superficial (de 41,2 mN/m a 52,4 mN/m) e da concentração de sólidos (variando de 5,47 % a 10,64 %, que resultou em viscosidade aparente na faixa de 0,019 kg/m.s e 0,133 kg/m.s), a eficiência do processo se manteve na mesma ordem de grandeza dos 80 %.

Analizando as suspensões 1 e 2, com concentração de sólidos diferente (0,0981 e 0,0547 Kg/Kg) e concentração do polímero base praticamente a mesma, verificou-se resultados semelhantes de ângulos de contato com o vidro e dos sistemas filme A-suspensão e filme B-suspensão, indicando que os resultados de desempenho de processo seriam também similares, o que de fato ocorreu (alta eficiência de processo nos 2 casos).

A suspensão 4, apesar de ter a maior tensão superficial, apresentou ângulo de contato da mesma ordem das outras suspensões com o vidro (Tabela 4.7), corroborando a forte influência da energia de superfície do material na molhabilidade e adesão do filme sobre a partícula. Entretanto, vale a pena salientar que não se conseguiu conduzir o experimento até os 120 min com a suspensão 4, conforme a proposta inicial. A alta concentração de HEC na formulação resultou em alta viscosidade aparente da suspensão, o que dificultou sua secagem e a manutenção do regime dinâmico estável do leito. Além disso, conforme discutido no item 4.2, observou-se para a suspensão 4 o aumento mais significativo do ângulo de contato filme-suspensão, resultando na diminuição do trabalho de adesão e, portanto, dificultando a manutenção da fluidodinâmica e o processo de recobrimento.

4.5.1.2 Cinética de crescimento das partículas durante o processo

O crescimento global das partículas de vidro foi determinado para cada ensaio de recobrimento. A Tabela 4.11 apresenta os valores de crescimento global em duplicata, global médio e desvio médio (DM). O tempo de processo foi de 120 min para as suspensões 1, 2, 3, 5 e para a suspensão 4, 40 min o que justifica os baixos valores de crescimento.

Tabela 4.11: Crescimento global das partículas de vidro.

Suspensão	δ_{exp1} (%)	δ_{exp2} (%)	$\overline{\delta_{\text{exp}}}$ (%)	DM (%)
1	3,46	3,58	3,52	1,71
2	2,11	2,22	2,17	2,60
3	4,24	4,25	4,24	0,21
4	1,09	0,90	0,99	9,40
5	4,97	4,96	4,97	0,13

Devido à complexidade do processo, admite-se como reprodutibilidade satisfatória, o desvio médio máximo obtido inferior a 10 %. Verifica-se também na Tabela 4.11 que, excluindo o experimento com a suspensão 4 (cujas características dificultaram a condução do processo), os desvios médios entre os resultados de crescimento foram muito bons, inferiores a 2,60 %, demonstrando a reprodutibilidade e qualidade dos dados.

O crescimento das partículas está diretamente relacionado com a concentração de sólidos das suspensões (DONIDA, 2004, ROCHA *et alli*, 2009), cujo efeito pode ser observado na Figuras 4.17. A suspensão 5 apresentou o maior crescimento e a suspensão 2 o menor, ambas possuem a maior e a menor concentração de sólidos, respectivamente.

Não foi possível medir os ângulos de contato filme A-suspensão (suspensão 3) e filme B-suspensão (suspensões 3 e 5). No caso da suspensão 3, o ângulo de contato vidro-suspensão foi o menor dentre todas as suspensões estudadas ($25,3^\circ$), indicando alta molhabilidade. Para a suspensão 5, os ângulos de contato sólido-suspensão e filme A-suspensão foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos com as suspensões 1 e 2. Entretanto, ambas as suspensões apresentaram os maiores valores de crescimento das partículas, o que está relacionado com a boa adesão e com a alta concentração de sólidos.

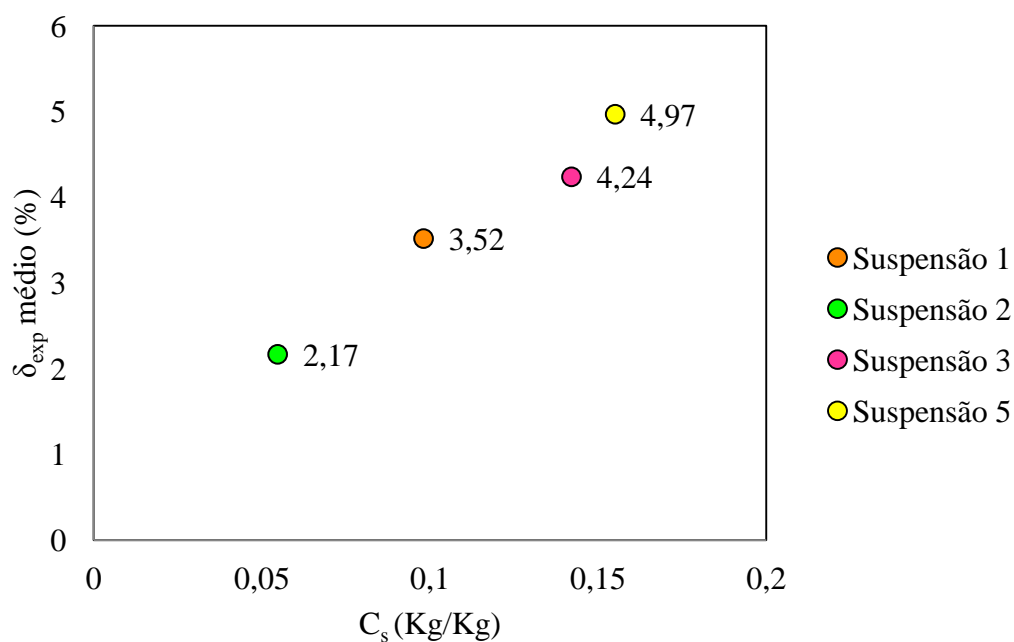


Figura 4.17: Crescimento da partícula versus concentração de sólido das suspensões de recobrimento 1, 2, 3 e 5.

A cinética de crescimento das partículas de vidro, com amostragem em intervalos de tempo de 10 min durante todo o processo, foi obtida em duplicata para todos os ensaios de recobrimento com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5. As Tabelas 4.12 a 4.16 apresentam os valores experimentais do crescimento das partículas e da massa de suspensão aderida às mesmas para cada amostra.

As Figuras 4.18, 4.20, 4.22, 4.24 e 4.26 apresentam a cinética de crescimento das partículas, em duplicata, e as respectivas médias dos valores experimentais (barra de erro máximo de 0,25%). Com os valores situados sempre abaixo do limite da barra de erros, demonstra-se a reprodutibilidade dos resultados. Nas Figuras 4.19, 4.21, 4.23, 4.25 e 4.27 são mostrados os ajustes para a cinética de crescimento das partículas utilizando os valores médios dos dois ensaios para as 5 suspensões e os coeficientes de regressão. Observa-se que nos ajustes, o coeficiente angular das retas está expresso em min^{-1} .

Em todos os casos analisados não se verificou diferença de comportamento da cinética de crescimento das partículas após a formação da primeira camada de recobrimento, como poderia ser previsto pela alteração na molhabilidade após a formação do filme sobre a partícula. Os ajustes nas figuras demonstram que o crescimento foi linear durante todo o período dos experimentos, resultando em um único coeficiente de crescimento, k_1 , em todos os casos. A observação visual dos gráficos de crescimento indica que o crescimento foi menor nos primeiros instantes do processo; entretanto, a não uniformidade do recobrimento nesse período, com partículas parcialmente recobertas e outras não, prejudica a precisão da medida, já que se torna dependente da amostragem. Conclui-se que em todos os casos analisados, exceto para a suspensão 4, o crescimento foi linear nos 120 minutos de recobrimento e o fator determinante para o desempenho do processo foi a forte influência da energia de superfície do vidro na molhabilidade e adesão do filme sobre a partícula, prevalecendo ainda nas camadas subsequentes do recobrimento. No único caso em que a variação do ângulo de contato foi significativa após a primeira camada de recobrimento, duplicando o seu valor inicial (suspensão 4 – Tabela 4.7), a dinâmica ficou comprometida pelo desprendimento do filme das partículas de vidro e excesso de umidade no leito, sendo o processo foi interrompido aos 40 minutos. Lembrando que a alta viscosidade aparente da suspensão também deve ter contribuído para prejudicar a dinâmica estável do leito de jorro.

Tabela 4.12: Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 1.

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0551	0,287	0,0480	0,233
20	0,0682	0,333	0,0769	0,360
30	0,1396	0,655	0,1205	0,614
40	0,1629	0,824	0,1978	0,925
50	0,2318	1,127	0,2350	1,239
60	0,2783	1,396	0,3113	1,546
70	0,3289	1,653	0,3709	1,837
80	0,3585	1,903	0,4303	2,105
90	0,4499	2,371	0,4789	2,458
100	0,5319	2,667	0,5925	2,808
110	0,6227	3,080	0,5952	3,114
120	0,7445	3,322	0,6268	3,420

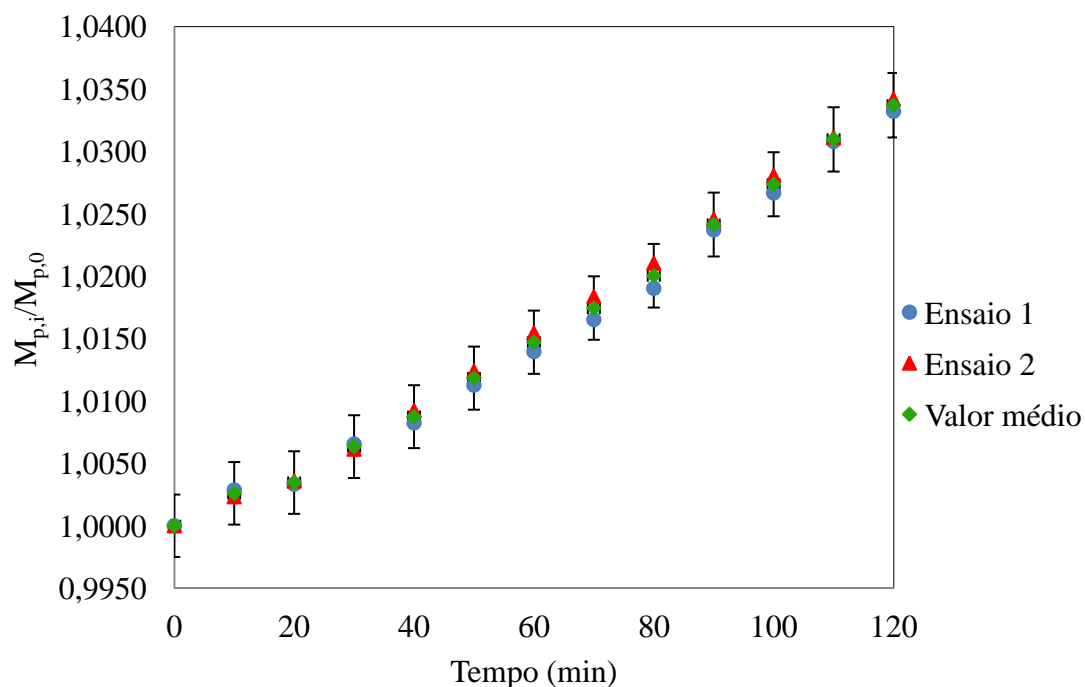


Figura 4.18: Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 1.

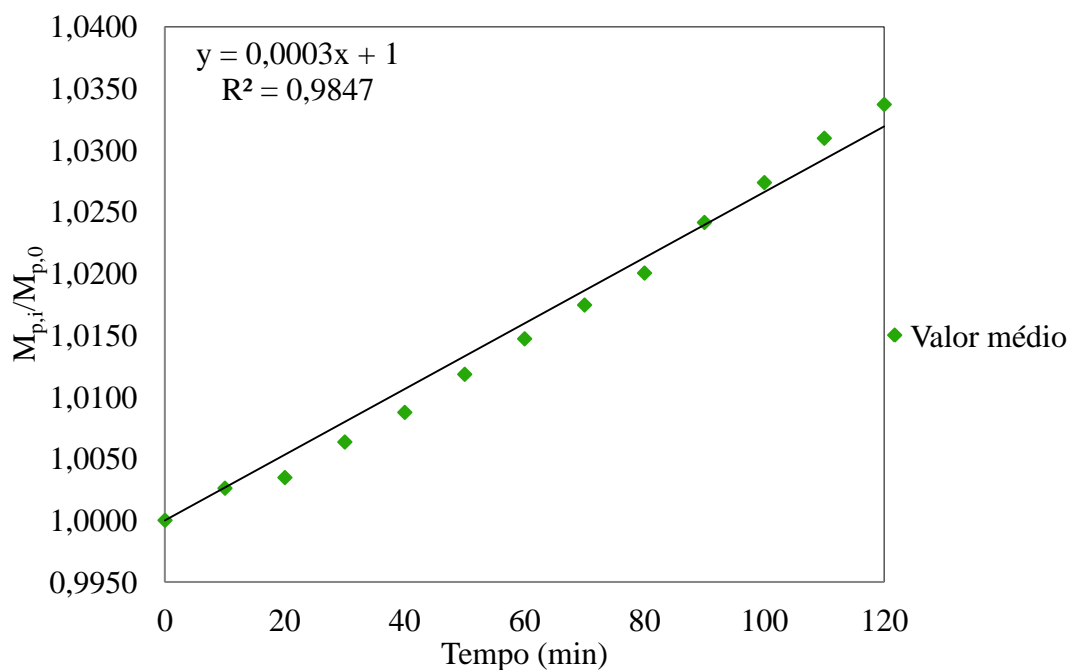


Figura 4.19: Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 1).

Tabela 4.13: Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 2 .

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{exp.}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{exp.}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0519	0,262	0,0393	0,172
20	0,0475	0,230	0,0528	0,238
30	0,0802	0,401	0,0857	0,407
40	0,1145	0,561	0,1246	0,593
50	0,1545	0,775	0,1713	0,769
60	0,1766	0,997	0,1901	0,923
70	0,2435	1,294	0,2010	1,033
80	0,3027	1,415	0,2525	1,351
90	0,3415	1,648	0,2876	1,452
100	0,4150	1,867	0,3141	1,591
110	0,4326	2,040	0,4169	2,039
120	0,5562	2,130	0,4440	2,219

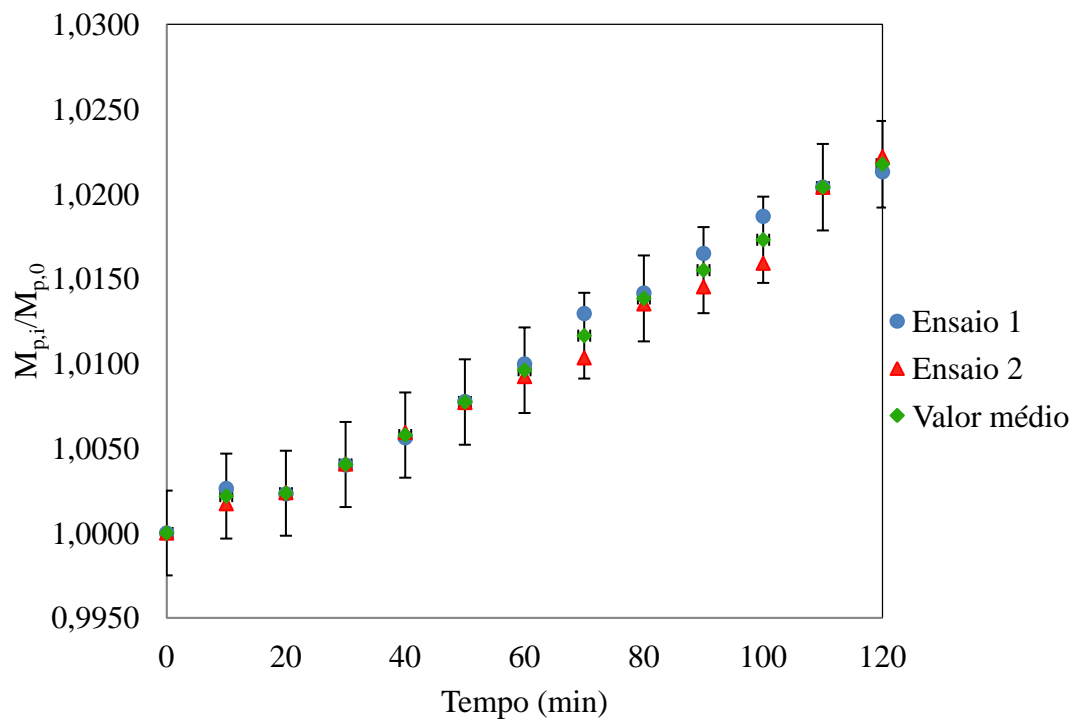


Figura 4.20: Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 2.

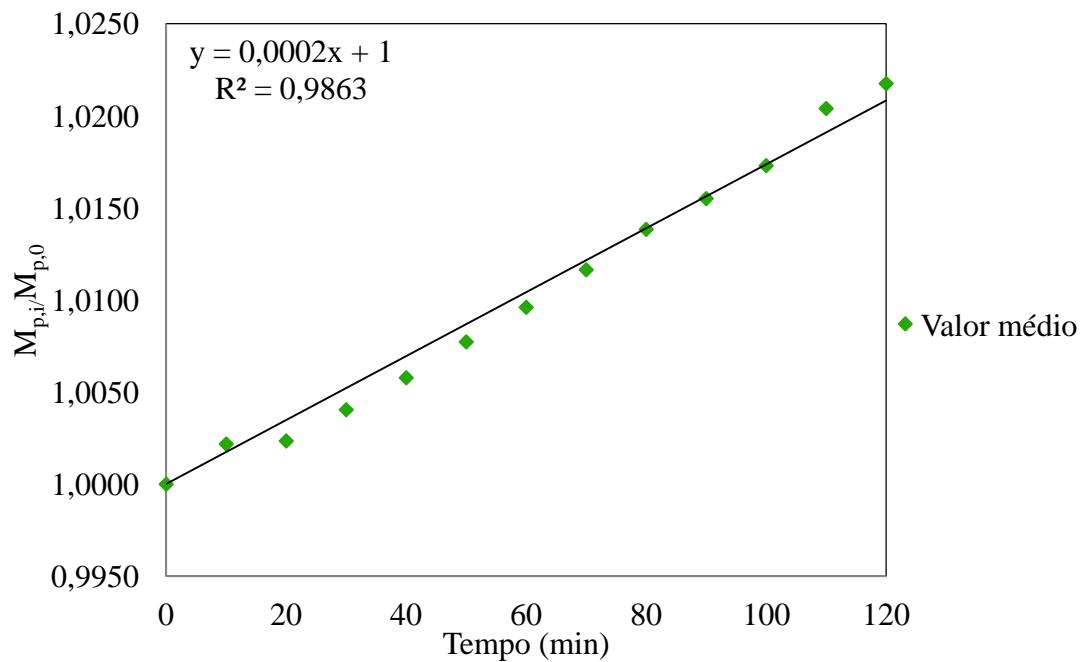


Figura 4.21: Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 2).

Tabela 4.14: Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 3.

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0483	0,222	0,0927	0,462
20	0,1262	0,678	-	-
30	0,1881	0,997	0,1519	0,816
40	0,2876	1,468	0,2203	1,109
50	0,3919	1,888	0,2695	1,381
60	0,4215	2,217	0,3647	1,849
70	0,4999	2,559	0,4323	2,137
80	0,5185	2,810	0,5129	2,597
90	0,6534	3,246	0,6077	3,049
200	0,6351	3,401	0,6901	3,449
110	0,7213	3,807	0,7187	3,796
120	0,9123	4,284	0,9264	4,399

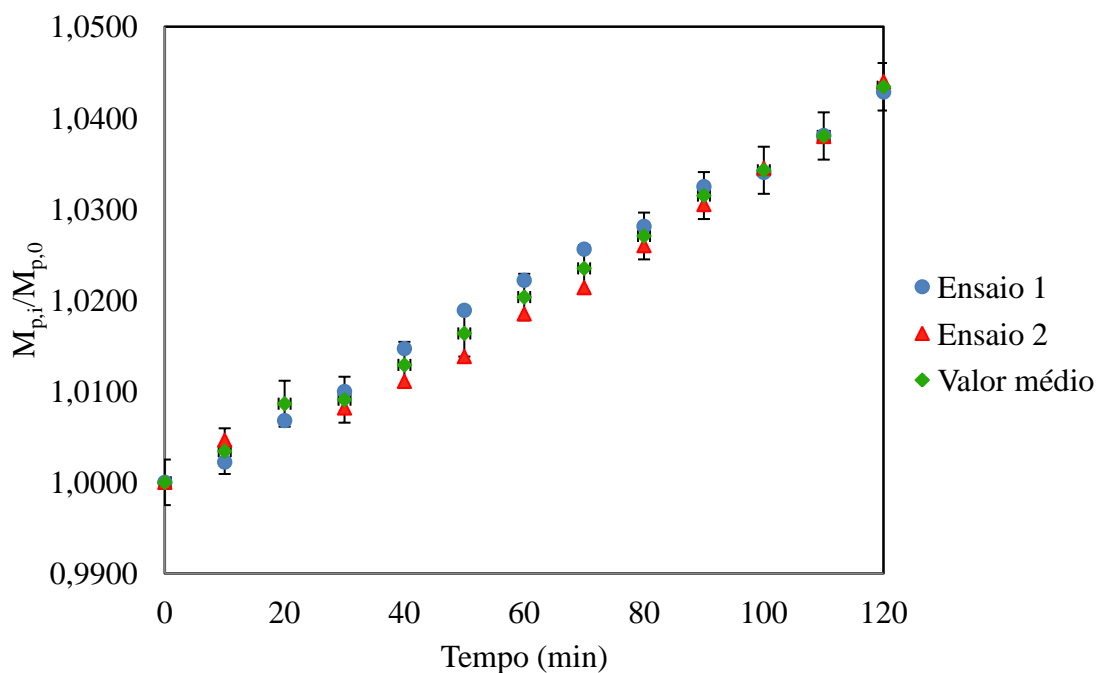


Figura 4.22: Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 3.

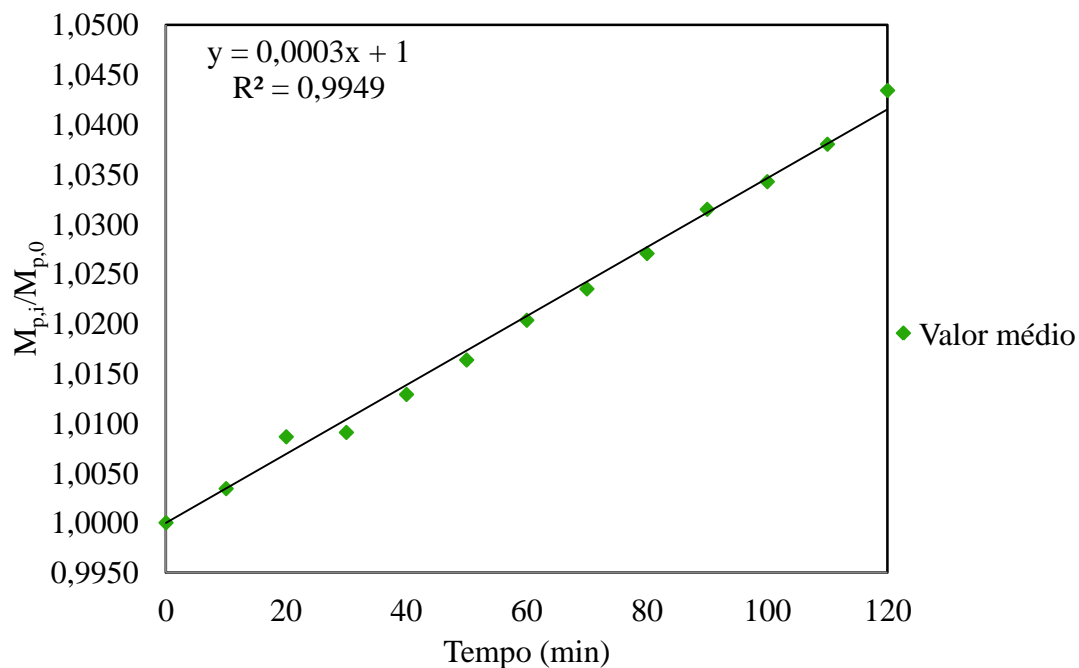


Figura 4.23: Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 3).

Tabela 4.15: Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 4.

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0439	0,194	0,0551	0,248
20	0,0902	0,487	0,0698	0,364
30	0,1567	0,710	0,1208	0,603
40	0,2481	1,053	0,2129	1,063

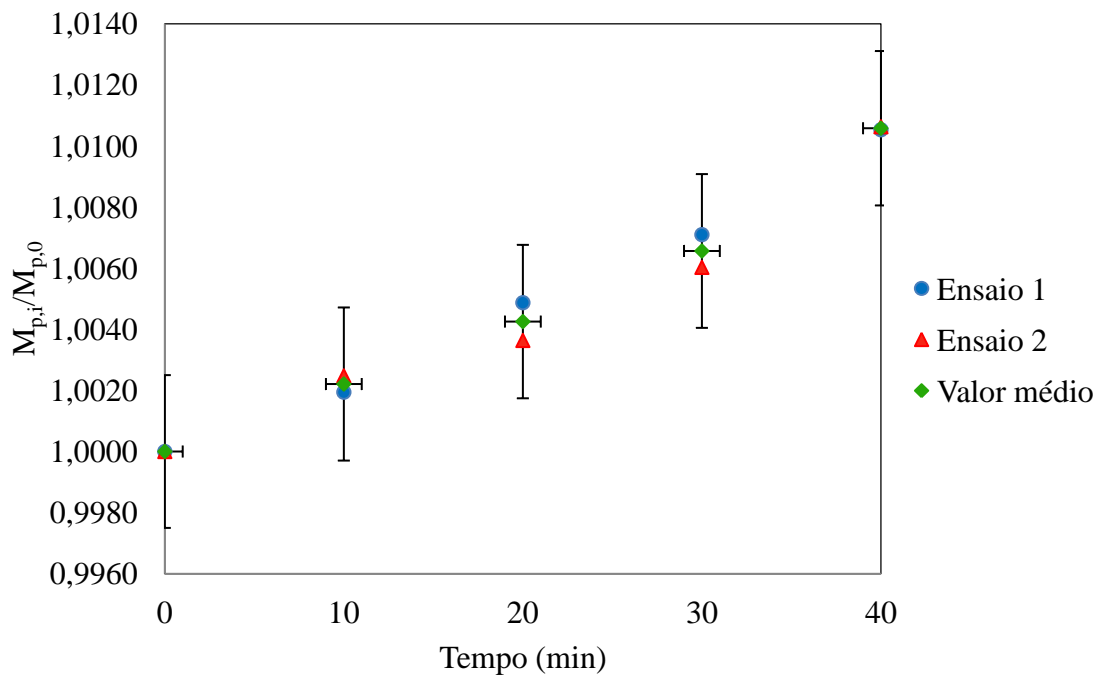


Figura 4.24: Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 4.

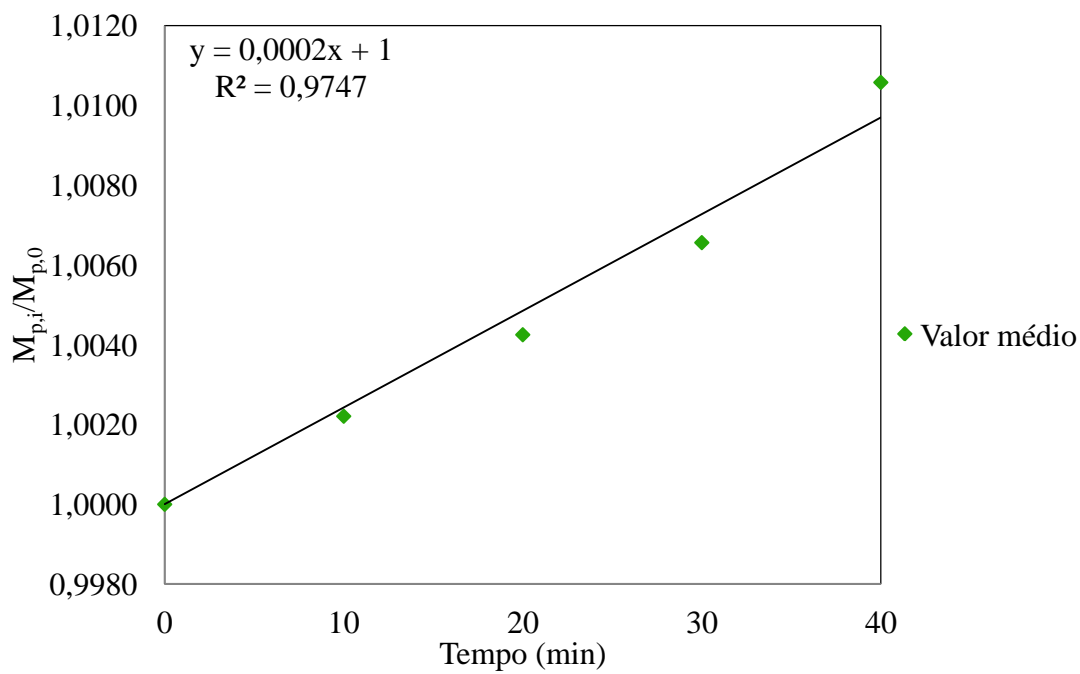


Figura 4.25: Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 4).

Tabela 4.16: Crescimento das partículas de vidro com o tempo de recobrimento para a suspensão 5.

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0173	0,083	0,1235	0,571
20	0,1411	0,628	0,1749	0,723
30	0,1767	0,945	0,2182	1,028
40	0,2875	1,587	0,3434	1,477
50	0,5686	2,028	0,4062	1,887
60	-	-	0,4868	2,354
70	0,4836	2,627	0,5755	2,850
80	0,5701	3,031	0,5883	3,097
90	1,0444	3,679	0,7328	3,784
100	0,7323	4,051	0,9883	4,244
110	0,8219	4,515	-	-
120	1,1144	4,978	1,1151	4,968

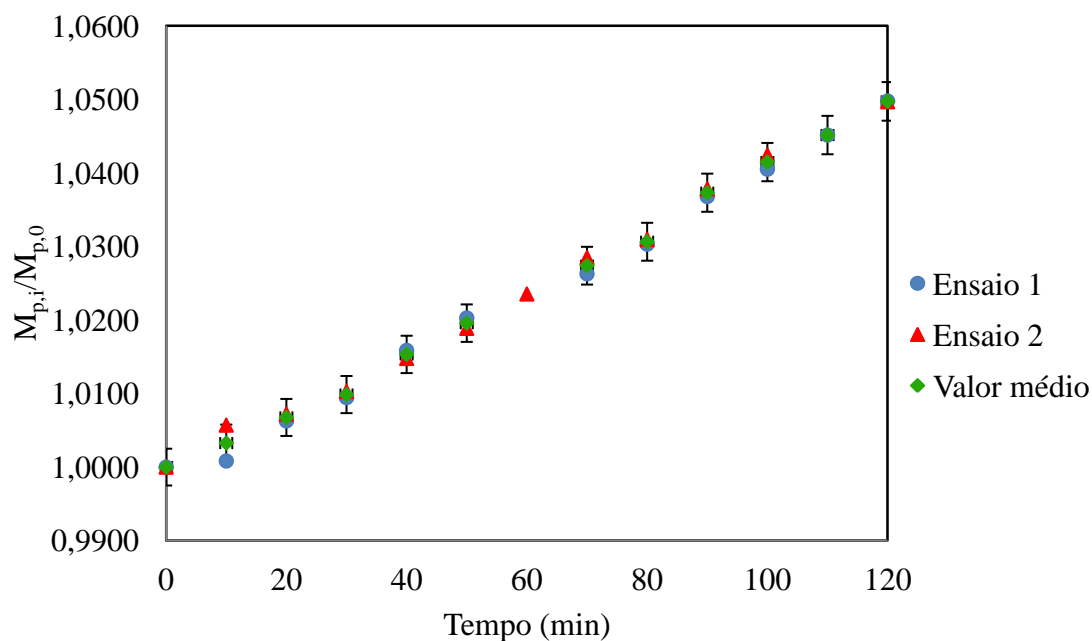


Figura 4.26: Cinética de crescimento das partículas de vidro e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 5.

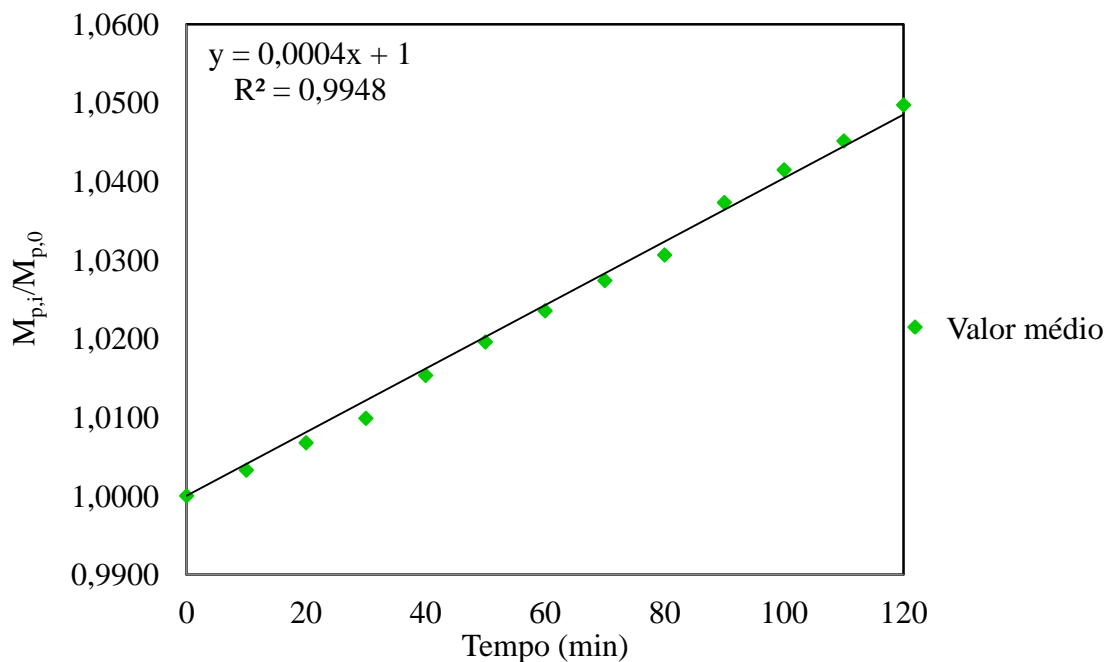


Figura 4.27: Cinética de crescimento das partículas de vidro (suspensão 5).

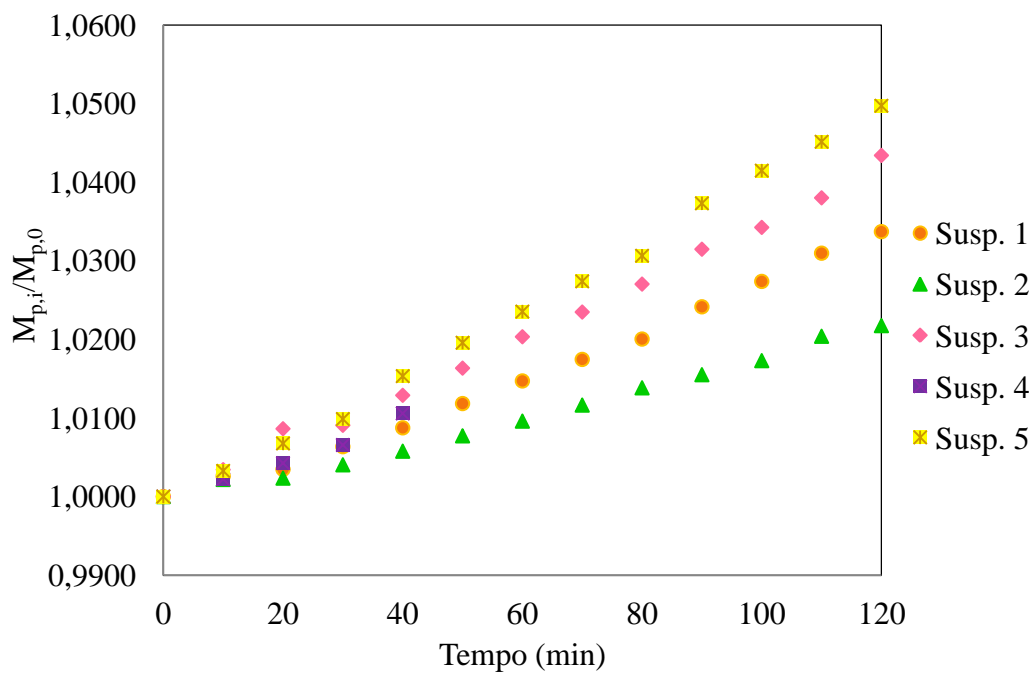


Figura 4.28: Cinética de crescimento das partículas de vidro para as suspensões 1 ($C_s = 0,0981$ Kg/Kg), 2 ($C_s = 0,0547$ Kg/Kg), 3 ($C_s = 0,1421$ Kg/Kg), 4 ($C_s = 0,1064$ Kg/Kg) e 5 ($C_s = 0,1551$ Kg/Kg).

A Figura 4.28 apresenta o comparativo da cinética de crescimento das partículas para todas as suspensões estudadas. Analisando o gráfico, evidencia-se a tendência linear, bem como, a relação entre a concentração de sólidos e o crescimento das partículas (em ordem crescente, da suspensão de menor concentração de sólido à maior).

4.5.2 Resultados para o ABS[®]

Conforme já enunciado, após a análise dos resultados experimentais do processo de recobrimento, utilizando esferas de vidro, verificou-se grande influência da energia de superfície do vidro nos parâmetros de molhabilidade e adesão antes e após a formação da primeira camada de recobrimento. O emprego de partículas de ABS[®] teve como propósito aprimorar o estudo em termos de energia de superfície, portanto, a eficiência do processo e a cinética de crescimento das partículas, para as suspensões 2 e 4, foram determinadas e relacionadas à tensão superficial do sólido e aos parâmetros de molhabilidade e adesão.

A escolha das suspensões deve-se ao fato de que: apresentam formulações semelhantes (mesmo polímero de base), mas distintas concentrações de sólido; a suspensão 4 apresentou significativa variação do ângulo de contato após a formação das primeiras camadas de recobrimento (aproximadamente 95 % para o sistema filme B-suspensão), porém a cinética de crescimento ficou comprometida devido ao curto período de processo.

4.5.2.1 Eficiência do processo

A Tabela 4.17 demonstra os valores de eficiência do processo de recobrimento, em duplicata (1 e 2), eficiência média e desvio médio, para as suspensões 2 e 4. De modo geral, todos os valores encontram-se dentro da faixa de eficiência considerada satisfatória e reprodutível, $\eta > 60 \%$ e $DM < 10 \%$. Relacionando os valores de eficiência com as características das suspensões, a única evidência é a menor eficiência para a suspensões 4,

cujo valor de ângulo de contato foi 11% maior, quando comparado com a suspensão 2, diminuindo a adesão sólido-suspensão. Essa suspensão apresentou, também, maior concentração de sólidos, que pode ter acarretado na secagem da suspensão antes de atingir as partículas em movimento no leito o que comprometeu a eficiência devido à elutriação.

O tempo de processo, 70 min, foi determinado a partir de testes preliminares utilizando a suspensão 2, considerou-se as condições fluidodinâmicas e avaliação da carga requerida para a análise de eficiência e cinética de crescimento. Entretanto, a suspensão 4, possui maior tensão superficial, alta concentração de HEC (resultando em alta viscosidade aparente da suspensão) e como já abordado, menor trabalho de adesão (aproximadamente 15 %), o que dificultou sua secagem e a manutenção da fluidodinâmica estável do leito, diminuindo o tempo de processo em 10 min. É importante ressaltar que, para o vidro, o período de recobrimento foi de 40 min frente ao tempo de processo de 120 min, para o ABS[®], esta relação foi de 60 para 70 min. Tal fato, está diretamente relacionado as condições fluidodinâmicas e operacionais empregadas.

Tabela 4.17: Desempenho do processo de recobrimento para as partículas de ABS[®].

Suspensão	η_1 (%)	η_2 (%)	$\bar{\eta}$ (%)	DM (%)
2	88,28	85,62	86,95	1,5
4	69,35	71,35	70,35	1,4

4.5.2.2 Cinética de crescimento das partículas durante o processo

O crescimento global das partículas de ABS[®] foi mensurado para todos os ensaios de recobrimento. O tempo de processo foi de 70 min para a suspensão 2, e 60 min para a suspensão 4. A Tabela 4.18 apresenta os valores de crescimento global em duplicata, global médio e desvio médio.

Tabela 4.18: Crescimento global das partículas de ABS[®].

Suspensão	δ_{exp1} (%)	δ_{exp2} (%)	$\overline{\delta_{\text{exp}}}$ (%)	DM (%)
2	4,89	4,86	4,87	0,30
4	5,50	5,64	5,57	1,25

Analizando os desvios médios, muito baixos, inferiores a 2 %, verifica-se alta reprodutibilidade do processo de recobrimento para os dois ensaios. Observa-se, também, que as partículas revestidas com a suspensão 4 tiveram maior crescimento, de modo geral, quanto maior a concentração de sólidos maior o crescimento da partícula (DONIDA, 2004, ROCHA *et alli*, 2009).

Assim como para o vidro, a cinética de crescimento das partículas de ABS[®], com amostragem em intervalos de tempo de 10 min durante todo o processo, foi obtida em duplicata para todos os ensaios de recobrimento com as suspensões 2 e 4. As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam os valores experimentais do crescimento das partículas e da massa de suspensão aderida às mesmas para cada amostra. As Figuras 4.29 e 4.31 apresentam a cinética de crescimento das partículas, em duplicata, e as respectivas médias dos valores experimentais (barra de erro máximo de 0,25%). Com os valores situados sempre abaixo do limite da barra de erros, demonstra-se a reprodutibilidade dos resultados. As Figuras 4.30 e 4.32 demonstram os ajustes para a cinética de crescimento das partículas utilizando os valores médios dos dois ensaios para as suspensões 2 e 4 e os respectivos coeficientes de regressão.

Analizando a cinética de crescimento das partículas, não se verificou, em ambos os casos, diferença de comportamento após a formação da primeira camada de recobrimento. Através dos ajustes nas figuras, verifica-se que o crescimento foi linear durante todo o tempo de processo, resultando em um único coeficiente de crescimento, k_1 . Assim como para o vidro, conclui-se que em todos os ensaios o crescimento foi linear em todo o tempo de processo, porém, os fatores determinantes para o desempenho do recobrimento foram a influência da energia superficial do ABS[®] na molhabilidade e adesão do filme sobre a

partícula e suspensão sobre o filme, e as características de superfície das partículas (geometria e rugosidade).

Os sistemas envolvendo a suspensão 4 e o vidro, apresentaram significativa variação do ângulo de contato após a formação da primeira camada de recobrimento, duplicando o seu valor inicial, o que resultou em instabilidade dinâmica por desprendimento do filme das partículas de vidro e, juntamente com o excesso de umidade no leito, comprometeram o desempenho do processo. Para os sistemas envolvendo a suspensão 4 e o ABS[®], não foi possível determinar o valor de ângulo de contato após a formação da primeira camada devido ao desprendimento filme de ABS[®]-filme suspensão, porém, foi possível determinar a cinética de crescimento que não apresentou variação do coeficiente durante todo o tempo de processo. Portanto, para esta suspensão com ABS[®], não há resultados suficientes para relacionar os parâmetros de molhabilidade e adesão e a cinética de crescimento das partículas.

Através dos resultados apresentados, atribui-se o bom desempenho do processo de recobrimento às adequadas condições operacionais, às características físicas das partículas (principalmente formato e rugosidade) e à boa molhabilidade da suspensão (ângulo de contato abaixo de 70°).

Tabela 4.19: Crescimento das partículas de ABS[®] com o tempo de recobrimento para a suspensão 2.

Ensaio		1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{exp.}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{exp.}(\%)$	
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000	
10	0,0314	1,063	0,0302	0,970	
20	0,0331	1,273	0,0369	1,435	
30	0,0630	1,885	0,0648	1,999	
40	0,0923	2,691	0,1131	2,693	
50	0,0931	2,858	0,1309	3,496	
60	0,1371	4,229	0,1401	4,067	
70	0,1411	4,862	0,1401	4,866	

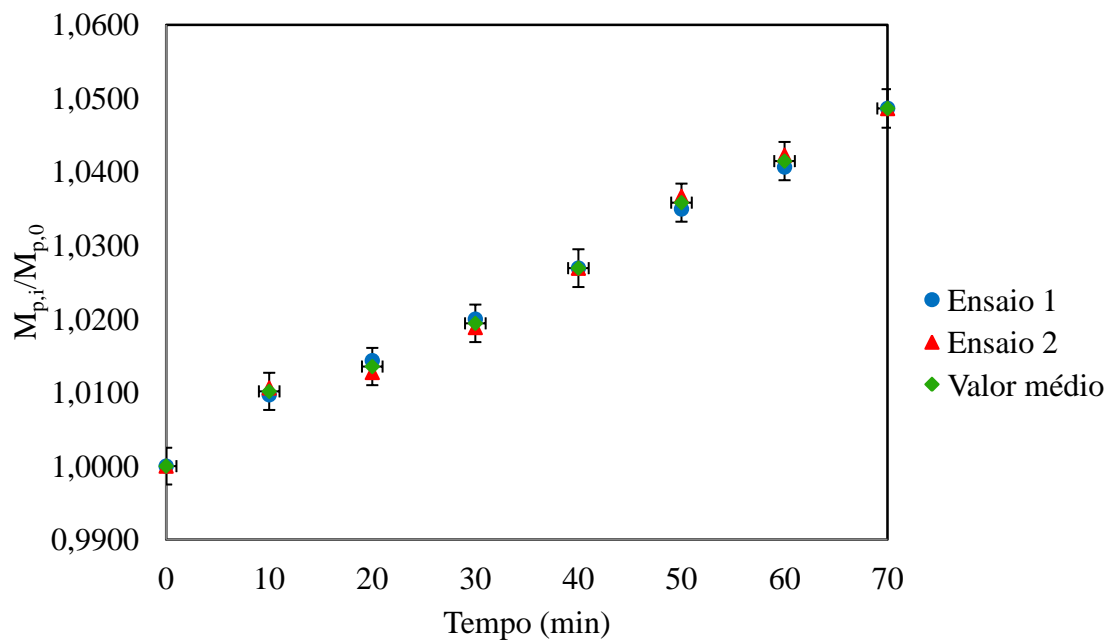


Figura 4.29: Cinética de crescimento das partículas de ABS[®] e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 2.

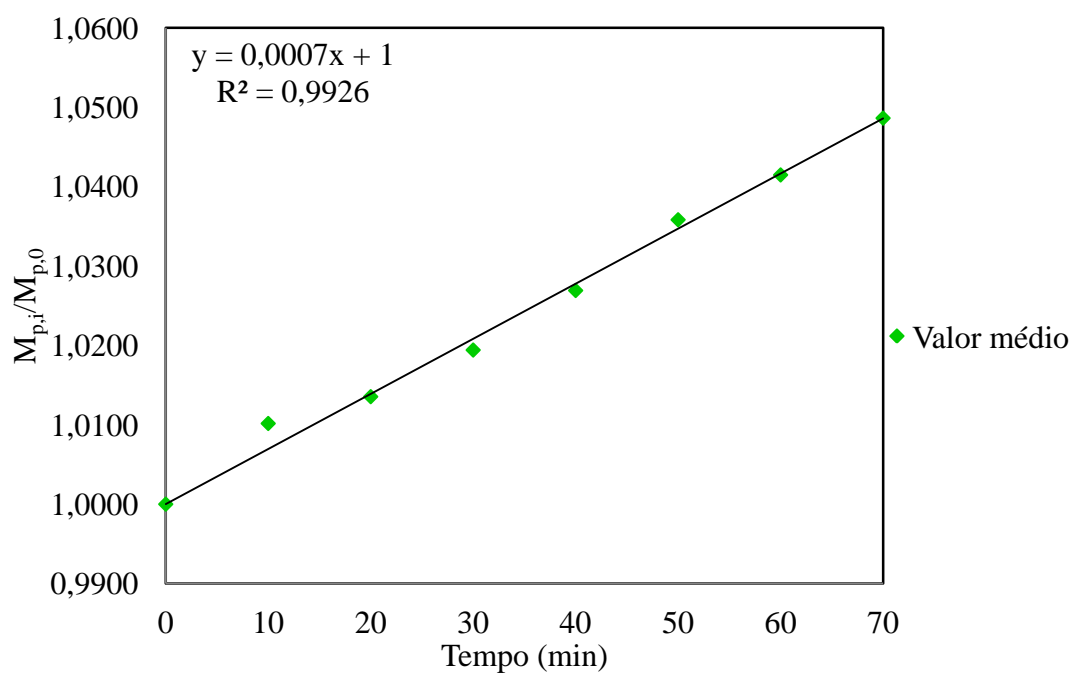


Figura 4.30: Cinética de crescimento das partículas de ABS[®] (suspensão 2).

Tabela 4.20: Crescimento das partículas de ABS[®] com o tempo de recobrimento para a suspensão 4.

Ensaio	1		2	
Tempo (min)	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$	Massa da suspensão (g)	$\delta_{\text{exp.}}(\%)$
0	0,0000	0,000	0,0000	0,000
10	0,0203	0,674	0,0273	0,915
20	0,0520	1,727	0,0595	1,938
30	0,0775	2,569	0,0954	2,934
40	0,1092	3,531	0,1260	3,921
50	0,1457	4,589	0,1497	4,839
60	0,1900	5,637	0,1824	5,827

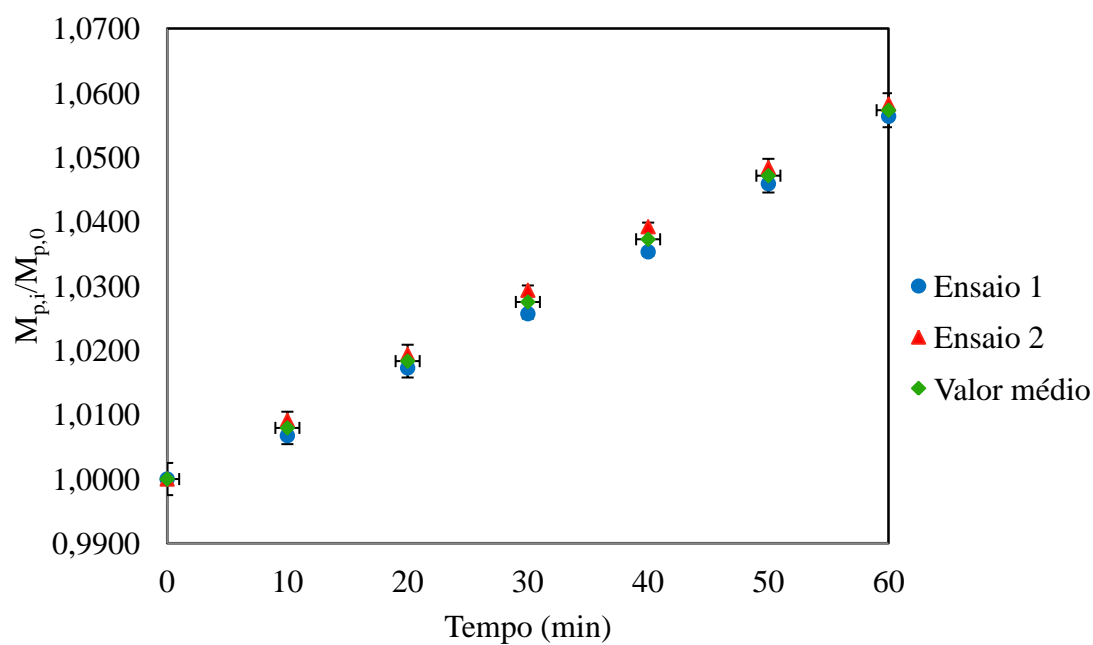


Figura 4.31: Cinética de crescimento das partículas de ABS[®] e valor médio (erro= 0,25 %), para a suspensão 4.

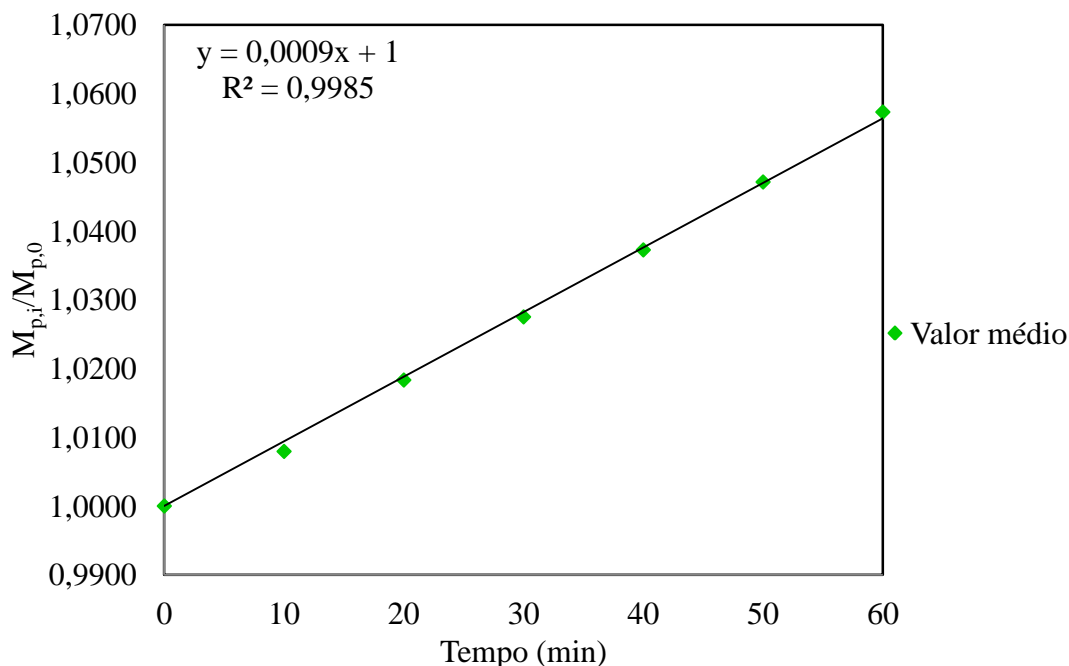


Figura 4.32: Cinética de crescimento das partículas de ABS[®] (suspensão 4).

4.6 Qualidade do recobrimento

4.6.1 Partículas de vidro

A análise das partículas a partir de imagens obtidas em microscópio óptico foi empregada para avaliar a formação, uniformidade e qualidade da camada de recobrimento sobre a superfície sólida. As Figuras 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 apresentam as imagens das partículas de vidro em três estágios de recobrimento distintos para as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5.

Para todas as suspensões, as imagens referentes ao tempo de processo de 10 min mostram finas camadas de recobrimento não uniforme e regiões não recobertas. Nas imagens referentes ao tempo de 30 min, observa-se que todo o sólido está recoberto, mas as camadas ainda não são uniformes. Em 50 min de processo pode-se considerar que o

recobrimento já estava uniforme e ao final do processo, 2 horas, as partículas apresentaram recobrimento uniforme de boa qualidade em todos os casos, exceto a suspensão 4.

Analizando as imagens referentes à suspensão 4, constatou-se nos tempos de 30 e 40 min a presença de aglomerados de partículas. Lembrando que, após 40 min de processo ocorreu o colapso do leito de jorro, devido à alta viscosidade aparente da suspensão e à diminuição do trabalho de adesão, dificultando a secagem da suspensão sobre a partícula e a estabilidade do regime dinâmico.

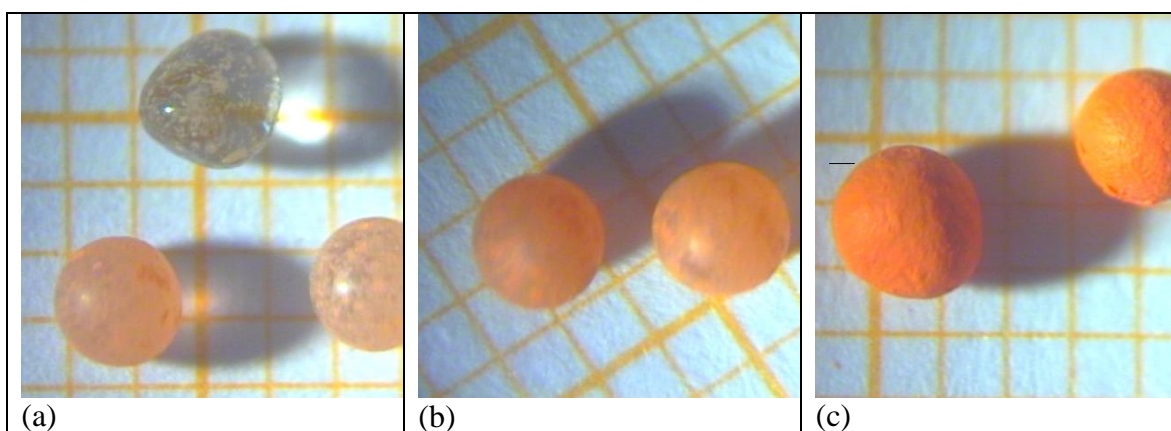


Figura 4.33: Partículas de vidro recobertas com a suspensão 1; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 120 min.

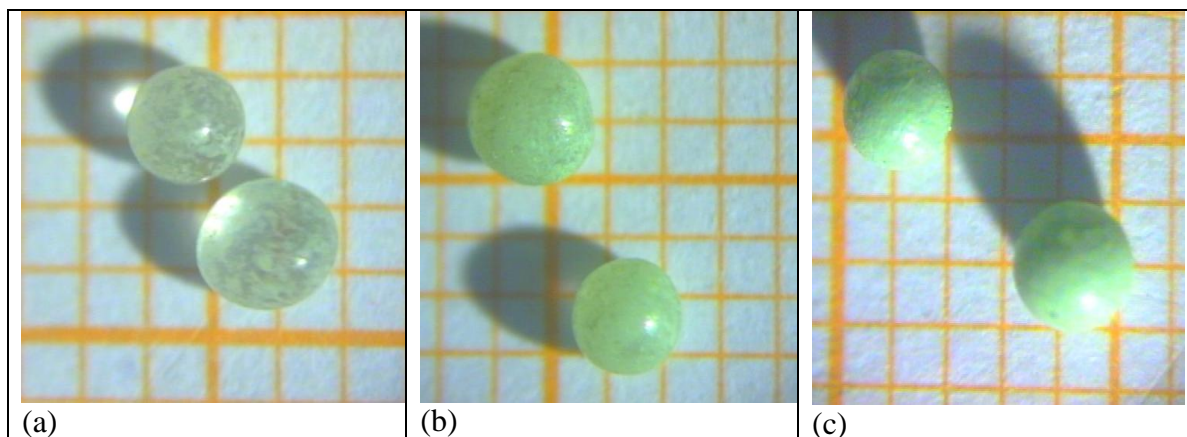


Figura 4.34: Partículas de vidro recobertas com a suspensão 2; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 120 min.

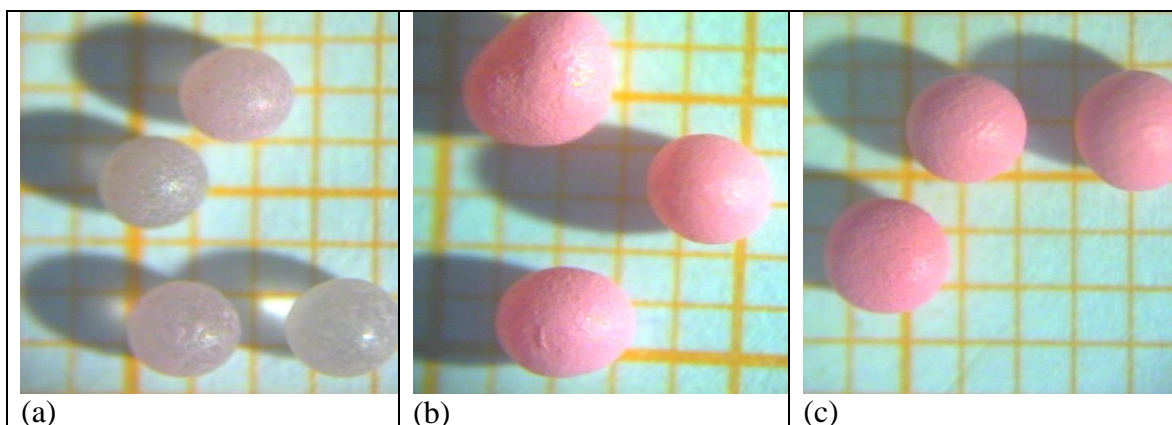


Figura 4.35: Partículas de vidro recobertas com a suspensão 3; (a) 10 min; (b) 50 min; (c) 120 min.

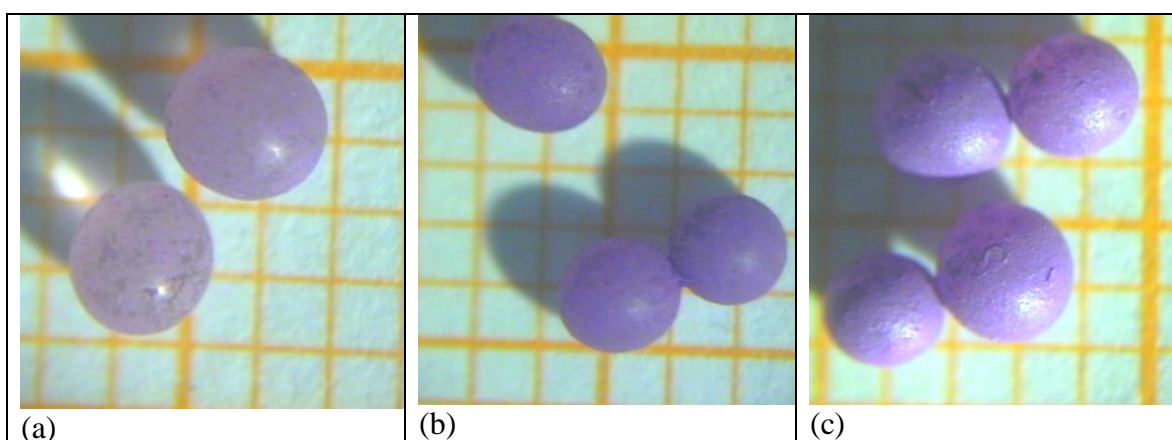


Figura 4.36: Partículas de vidro recobertas com a suspensão 4; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 40 min.

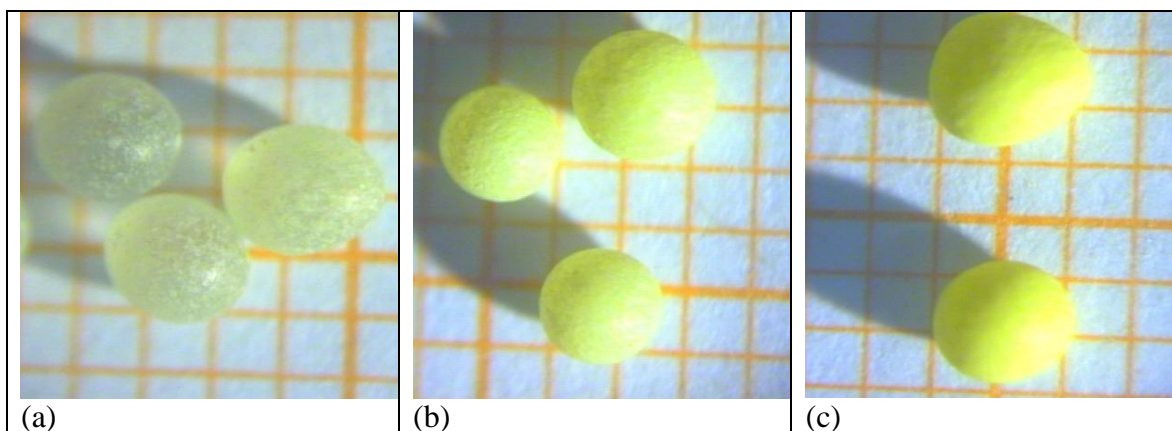


Figura 4.37: Partículas de vidro recobertas com a suspensão 5; (a) 10 min; (b) 50 min; (c) 120 min.

4.6.2 Partículas de ABS[®]

As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam as imagens das partículas de ABS[®] em três estágios de recobrimento distintos para as suspensões 2 e 4.

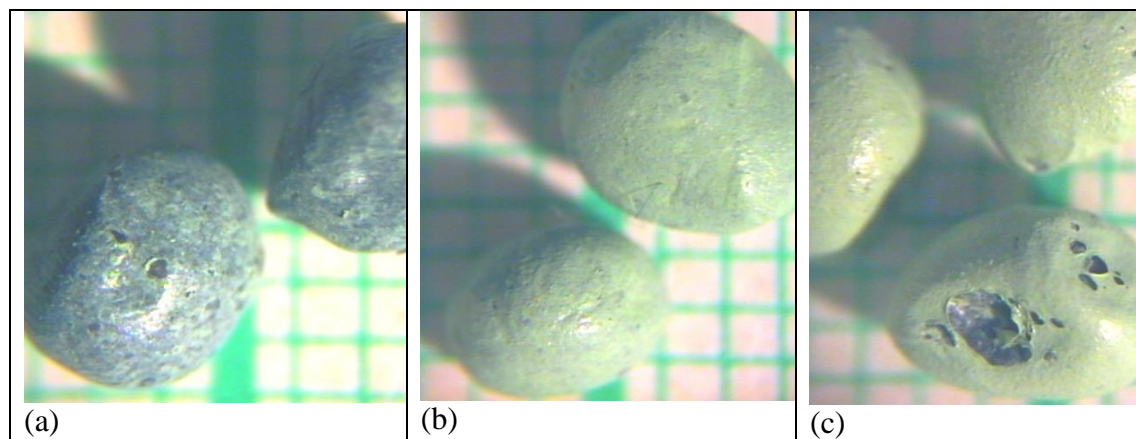


Figura 4.38: Partículas de ABS[®] recobertas com a suspensão 2; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 70 min.

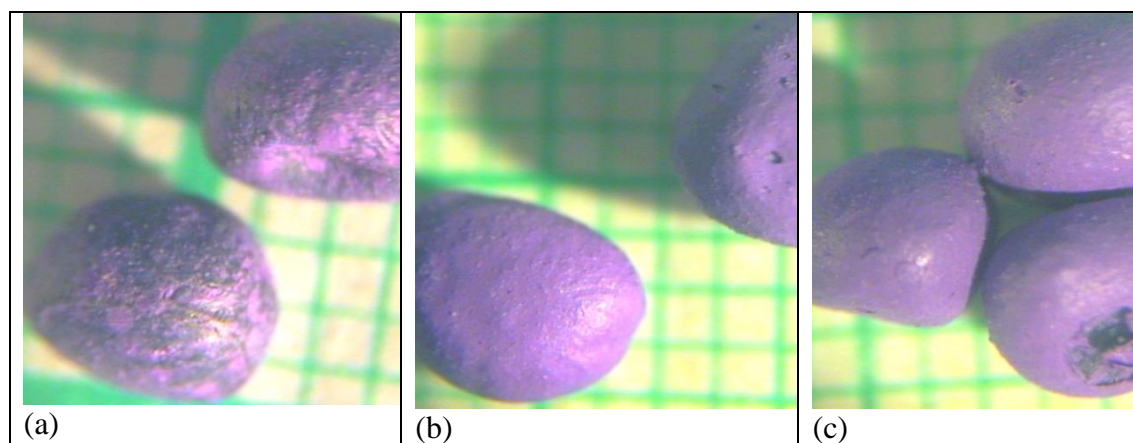


Figura 4.39: Partículas de ABS[®] recobertas com a suspensão 4; (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min.

As imagens referentes ao tempo de processo de 10 min mostram finas camadas de recobrimento não uniforme e regiões não recobertas. As imagens referentes ao tempo de 30 min mostram que todo o sólido está recoberto, assim como para o tempo final de cada processo. Em 70 min, suspensão 2 (verde), as partículas apresentaram recobrimento uniforme de boa qualidade. Para a suspensão 4 (roxa), tempo de 60 min, verificou-se a presença de aglomerados de partículas; o mesmo comportamento ocorreu ao final do processo com o vidro quando o leito de jorro entrou em colapso devido à alta viscosidade aparente da suspensão e à diminuição do trabalho de adesão, dificultando a secagem da suspensão sobre a partícula e a estabilidade fluidodinâmica. Os visíveis defeitos no recobrimento, para ambas as suspensões, devem-se às imperfeições superficiais das partículas originais de ABS[®].

5 CONCLUSÕES

Através das caracterizações efetuadas e da análise da influência dos parâmetros de molhabilidade e adesão no desempenho do recobrimento de partículas de vidro e ABS[®], em leito de jorro, nas condições operacionais avaliadas, constatou-se que:

- As suspensões 1, 2 e 4 à base de HEC apresentaram comportamento de fluido não newtoniano do tipo pseudo-plástico, e as suspensões 3 e 5, à base de polímero Eudragit[®] apresentaram comportamento de fluido não newtoniano do tipo pseudo-plástico e dilatante, respectivamente;
- Para as partículas de vidro, a pressão de atomização na faixa estudada (5, 10, 15 e 20 psig), não influenciou significativamente a queda de pressão de jorro estável, provocou diminuição na velocidade de jorro mínimo e apresentou melhora na estabilidade do regime dinâmico, constatado visualmente;
- Para as partículas de ABS[®], a pressão de atomização na faixa estudada (5 e 10 psig), não influenciou significativamente a velocidade de jorro mínimo, provocou ligeira diminuição na pressão de jorro estável e contribuiu para a manutenção fluidodinâmica do leito melhorando, visivelmente, a estabilidade de fonte;
- Devido à alta energia superficial do vidro, o mesmo exerceu grande influência sobre os sistemas sólido-suspensão e filme-suspensão, resultando em baixos valores de ângulo de contato;
- Como o ABS[®] possui menor energia superficial, quando comparada ao vidro, a receptividade das suspensões pelo sólido foi menor, resultando em maiores valores de ângulo de contato e menores valores de trabalho de adesão;
- As forças de interação de superfície diminuíram conforme aumentou a espessura do filme, aumentando o ângulo de contato e diminuindo o trabalho de adesão após uma camada de recobrimento. Porém, todos os valores de ângulo de contato se mantiveram abaixo de 70°, indicando boa molhabilidade do sólido pelo líquido e condições

para o recobrimento por camadas nas partículas de vidro e ABS[®] com as suspensões utilizadas no trabalho;

- Para o vidro e o ABS[®], todos os valores de eficiência ficaram acima de 60 %, e todos os valores de desvio médio abaixo de 10 %, indicando a boa eficiência e reprodutibilidade do processo de recobrimento;

- O crescimento global das partículas de vidro e ABS[®] apresentaram valores típicos de recobrimento por película e desvios médios inferiores a 10 %, confirmando a reprodutibilidade do processo;

- A cinética de crescimento das partículas não apresentou diferença de comportamento após a formação da primeira camada de recobrimento, como poderia ser previsto pela alteração na molhabilidade após a formação do filme sobre a partícula;

- Os ajustes para a cinética de crescimento das partículas demonstraram que o crescimento foi linear durante todo o período dos experimentos, resultando em um único coeficiente de crescimento, k_1 , em cada caso.

- Para a suspensão 4, que apresentou a maior tensão superficial, o aumento do ângulo de contato após o recobrimento do vidro com um filme fino foi de 61% e mais expressivo ainda para um filme mais espesso, cerca de 95 %. Como consequência, o trabalho de adesão também diminuiu expressivamente e o processo foi prejudicado pela baixa molhabilidade após a formação da primeira camada de recobrimento. O leito colapsou aos 40 min. de processo, contra operação em jorro estável dos outros experimentos até 120 min.

- A mesma suspensão 4 com ABS[®] também apresentou problemas de instabilidade dinâmica do leito. Porém, como não foi possível determinar o valor de ângulo de contato após a formação da primeira camada devido ao desprendimento filme de ABS[®]-filme suspensão, não há resultados suficientes para relacionar os parâmetros de molhabilidade e adesão e o desempenho do processo. Além das características de molhabilidade, a forma e a rugosidade do substrato influenciaram no desempenho do recobrimento.

Os resultados deste trabalho indicam que a energia de superfície do sólido empregado como núcleo no processo de recobrimento exerce grande influência não somente nos sistemas sólido-suspensão, determinando a capacidade de recobrimento, mas também, nos sistemas filme-suspensão, após a primeira camada de revestimento. Apesar das variações nos valores dos parâmetros de molhabilidade e adesão, após a formação do recobrimento, não se observou influência na cinética de crescimento das partículas. Salientando que todos os ângulos de contato foram menores que 70° .

Para a suspensão 4, cujo ângulo de contato se aproximou de 70° ($62,1^\circ \pm 2,2$ com o vidro), após a primeira camada de recobrimento, a dinâmica do leito ficou prejudicada pela retenção de material no leito (baixa adesão) com consequência para o desempenho do processo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado no desenvolvimento desta pesquisa e nos resultados obtidos, sugere-se:

- Aprimorar a metodologia para a determinação do ângulo de contato em sistemas filme-suspensão;
- Avaliar a influência da tensão superficial do sólido nos parâmetros de molhabilidade e adesão antes e após a formação da primeira camada de recobrimento empregando outros materiais sólidos;
- Desenvolver técnicas que possibilitem a determinação de ângulo de contato em sistemas particulados e pós.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C.; ROCHA, S. C. S. Eficiência do processo de recobrimento de sementes de brócolos recobertas com polímero em leito de jorro. **Engenharia Agrícola**. v. 28, p.305-314, 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, N. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Wiley, 1960.

DECKER, E. L.; FRANK, B.; GAROFF, S. Physics of angle measurement. **Colloids and Surfaces**, v.156, p.177-189, 1999.

DONIDA, M. W. **Recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional**. 2000. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

DONIDA, M. W. **Análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro**. 2004. 133p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. Coating of urea with an aqueous polymeric solution in a two-dimensional spouted bed. **Drying Technology**, New York, v.20, n.3, p.685-704, 2002.

DREU, R.; SIRCA, J.; PINTY-HODI, K.; BURJAN, T.; PLANINSEK, O.; SRCIC, S. Physicochemical properties of granulating liquids and their influence on microcrystalline cellulose pellets obtained by extrusion-spheronisation technology. **International Journal of Pharmaceutics**, v.291, p.99-111, 2005.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and Spout-Fluid Beds**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. p.340.

EVONIK. **Eudragit®**. 2010. Disponível em: <
<http://eudragit.evonik.com/product/eudragit/en/Pages/default.aspx>>. Acesso em: 15 set.
2010, 15:20:23.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos Especiais em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992.v.1,p.253-293.

GELDART, D. **Gas Fluidization Technology**, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1986.

HEMATI, M.; CHERIF, R.; SALEH, K.; PONT, V. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. **Powder Technology**, v.130, p. 18-34, 2003.

JONES, D. M.; PERCEL, P. J. Coating of multiparticulates using molten material: formulation and process considerations. In: GHEBRE-SELLASSIE, I. **Multiparticulate oral drug delivery**. New York: Marcel Dekker, 1994.v.1.

KADAM, L. K. **Granulation technology for bioproducts**. Boston: CRC – Press, 1991. 336 p.

KSV Instruments Ltd, **Sigma 701 instruction Manual**, Finland, 2001.

KURCHARSKI, J.; KMIÉC, A. The effect of process parameters on mass distributions and the efficiency of tables coating in a spouted bed drying. In: 6th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM-IDS 1988, Versailles. **Proceedings of the 6th International Drying Symposium**, v II, p.27-31.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.81, p.167-249, 1999.

LIU, L. X.; LITSTER, J. D. C. Spouted bed seed coating: The effect of process variables on maximum coating and elutriation. **Powder Technology**, v. 74, p. 215-230, 1993.

LIU, L. X.; LITSTER, J. D. Coating mass distribution from a spouted bed seed coater: experimental and modeling studies. **Powder Technology**, v. 74, p. 259-270, 1993.

MARQUES, A. M. M. **Influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base**. 2007. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 61, p. 377-381, 1983.

MARMUR, A. Equilibrium contact angles: theory and measurement. **Colloids and Surface**, Amsterdam, v.116, p.55-61, 1996.

MARTINS, G. Z.; SOUZA, C. R. F.; SHANKAR, T. J.; OLIVEIRA, W. P. Effect of process variables on fluid dynamics and adhesion efficiency during spouted bed coating of hard gelatine capsules. **Chemical Engineering and Processing**, v.47, p.2238-2246, 2008.

MARTUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. New York: Academic Press, 1974. p.1-45.

NEUMANN, A. W.; GOOD, R. J. Techniques of Measuring Contact Angles. In: GOOD, R. J.; STROMBERG, R. R. **Surface and Colloid Science**, New York, v.11, p. 31-39, 1979.

OGINO, F.; ZHANG, L.; MAEHASHI, Y. Minimum rate of spouting and peak pressure drop in a spouted bed, **International Chemical Engineering Japan**, v.33 (2), p. 265-272, 1993.

OLIVEIRA, W. P. **Contribuição ao estudo do processo de revestimento de partículas em leito de jorro**. 2002. 174p. Tese (Livre docência)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

OLIVEIRA, W. P.; FREIRE, J. T.; COURY, J. R. Analysis of particle coating by spouted bed process. **International Journal of Pharmaceutics**. v.158, n.1, p.1-9, 1997.

OWER, E.; PANKHURST, R. C. **The measurement of air flow**. 5 ed. New York: Pergamon Press, 1997, p.51-57.

PALLAI, I.; NÉMETH, J. Analysis of flow forms in a spouted bed apparatus by the so-called phase diagram. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMICAL ENGINEER (CHISA), 3., 1969, Prague. n2.4. **Anais...**Prague: Czechoslovak Society for Industrial Chemistry, 1969.

PAULO FILHO, M. **Modelagem e simulação de processo descontínuo de recobrimento de partículas em leito de jorro**. 2005. 167p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PEÇANHA, R. P.; MASSARANI, G. Dimensão característica e forma de partículas. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, 14.,1986, Campinas. **Anais...**Campinas: Universidade Estadual de Campinas; Faculdade de Engenharia Química, 1986.p.302-312.

PORTER, S. C.; HOGAN, J. E. Tablet film-coating. **Pharmaceutic International**, v. 5, nº 5, p.122-127, 1984.

POZITANO, M.; ROCHA, S. C. S. Estudo do processo de recobrimento em leito de jorro de sementes florestais de *Senna macranthera*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ; UEM; UNICAMP, 2010. p.8639-8647.

ROCHA, S. C. S. Recobrimento de comprimidos. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos Especiais em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992.v.1,p.297-330.

ROCHA, S. C. S.; DONIDA, M. W.; MARQUES, A. M. M. Liquid-particle surface properties on spouted bed coating and drying performance. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. Ottawa, v.87, p.695-703, 2009.

ROSA, G. S. **Recobrimento de uréia em leito de jorro para minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização**. 2010. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RUMPF, H. Particle adhesion - research and applications, In: SASTRY, K. V. S. Agglomeration 77, New York, AIME, p.97-129, 1977. Apud: FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos Tecnológicos dos Processos de Recobrimento de Partículas, In: **Tópicos Especiais de Secagem**, v,1, pp.255-293, Universidade Federal de São Carlos , 1992.

SAN JOSE, M. J.; OLAZAR, M.; AGUADO, R. E.; BILBAO, J. Influence of the conical section geometry on the hydrodynamics of shallow spouted beds. **Chemical Engineering Journal**, v.62 (2), p. 113-120, 1995.

SOBCZAR, Natalia; ASTHANA, Rajiv. Wettability, spreading, and interfacial phenomena in high temperature coatings. **JOM-e**, New York, n.52. Jan. 2000. Disponível em: <<http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0001/Asthana/Asthana-0001.html>>. Acesso em: 09 ago. 2010.

TARANTO, O. P. **Monitoramento de regimes e recobrimento de partículas em leitos de jorro bidimensionais**. 1996. 186p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

VIEIRA, M. G. A.; DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. Adhesion of aqueous polymeric suspension to inert particles in a spouted bed. **Drying Technology**, v.22, p.1069-1085, 2004.

VLADOIU, R.; CIUPINA, V.; DINCA, V.; MUSA, G. Influence of operational parameters on the wettability of the DLC films deposited by TVA method. In: CENTRAL EUROPEAN SYMPOSIUM ON PLASMA CHEMISTRY, 2., 2008, Brno. **Anais...**Czech Republic: Masaryk University; Union of Czech Mathematicians and Physicists, 2008.p 1463-1466.

ZHANG, D.; FLORY, J. H.; PANMAI, S.; BATRA, U.; KAUFMAN, M. J. Wettability of pharmaceutical solids: its measurement and influence on wet granulation. **Colloids and Surfaces**, v.A, p.547-554, 2002.